Über die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in großem Volumen insbesondere in gesättigten Lösungen von Calomel.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Richard Heinze

aus **Dresden.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1915.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und **Hantzsch.**

Leipzig, den 30. Juli 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5

A. Gewichtsanalytischer Teil 8

I. Gewichtsanalytische Bestimmung nach dem von Jänecke angegebenen Verfahren 8

1. Charakterisierung der beabsichtigten Arbeitsweise 8

2. Vorversuche zur Erkennung der Vollständigkeit der Amalgamation 10

a) Mikrochemischer Nachweis 11

b) Nachweis unter Verwendung des Tyndallphänomens . 11

c) Nachweis mittels Diphenylkarbazid 13

3. Verhalten von amalgamiertem Kupferdraht während des Eindampfens 14

4. Verhalten von Calomel beim Eindampfen 18

a) Calomel + Wasser 18

b) Trocknes Calomel 18

c) Calomel + Salzsäure 19

5. Eindampfen von verdünnten Hg-Salzlösungen unter Kontrolle des verdampfenden Lösungsmittels 19

6. Eindampfen verdünnter Quecksilbersalzlösungen an der Luft 25

a) Auf dem Wasserbad bei ca. 85° 25

b) Auf einer Heizplatte bei ca. 45° 26

II. Amalgamationsversuche nach Ludwig 28

1. Versuche mit Zink 29

2. Versuche mit Devardascher Legierung 33

3. Versuche mit Kupfer 34

4. Versuche mit Gold 37

5. Versuche mit Aluminium 37

6. Versuche mit Magnesium 38

III. Elektroanalytische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in großem Volumen 38

1. Apparatur 39

2. Arbeitsmethode 40

3. Versuche 45

4. Verhalten von amalgamiertem Golddraht beim Erhitzen . . 47

Seite

IV. Adsorptionsfällung nach Reduktion mittels voluminöser Niederschläge 50
1. Versuche mit Eiweißverbindungen 51
2. Versuche mit anorganischen Hydroxyden 52
a) $Mg(OH)_2$ 52
b) $Al(OH)_3$ 53
3. Vorversuche über die elektrolytische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in Gegenwart von Aluminium 56
a) Apparatur 56
b) Quantitative Versuche 57
V. Fällung mittels Diphenylkarbazid 58
1. Einleitung 58
2. Über die Diphenylkarbazid-Reaktion 59
3. Vorversuche über die Vollständigkeit der Ausfällung . . . 63
4. Vorversuche über quantitative elektrolytische Mikrobestimmungen unter Bewegung der Kathode 65
5. Quantitative Vorversuche 67
6. Aufschlußmethode und durchgeführte Bestimmungen . . . 70
VI. Gewichtsanalytische Bestimmung der Löslichkeit von Calomel unter Anwendung der Ausschüttlungsmethode mittels Diphenylkarbazid 77
1. Herstellung der Lösungen 77
2. Gewichtsanalytische Ergebnisse und Diskussion 79
B. Spektralphotometrischer Teil 84
I. Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in großem Volumen 84
1. Prinzip 84
2. Ermittlung der funktionellen Abhängigkeit zwischen Hg-Konzentration und Lichtabsorption unter Voraussetzung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes 85
3. Apparatur und Lösungen 87
4. Experimentelle Bestätigung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für den Hg-Diphenylkarbazonfarbstoff 88
5. Prüfung der Reproduzierbarkeit der Kurve 91
6. Ermittlung der Eichkurve 95
II. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der gesättigten Calomellösung 98
1. Einleitung 98
2. Vorversuche 100
3. Grundlagen der beabsichtigten spektralphotometrischen Meßmethode 101
4. Ermittlung der $H^{\cdot}$-Konzentration der gesättigten Calomellösung auf spektralphotometrischem Wege 102
5. Diskussion der Kurve 105
6. Experimentelle Ermittlung der Kurve 108
7. Graphische Darstellung der Kurve 109
8. Eingliederung der für Calomel gemessenen Werte in die Eichkurve 110
C. Leitfähigkeitsmessungen 113
Zusammenfassung 122

Einleitung.

Die folgende Arbeit über die Löslichkeit von Calomel wurde auf einen Vorschlag von Herrn Prof. Dr. W. Böttger hin unternommen. Bereits im Jahre 1904 hatte Professor Böttger die Löslichkeit von Calomel durch Bestimmung des Leitvermögens zu ermitteln versucht. In dem betreffenden Kapitel der vorliegenden Arbeit sind diese Ergebnisse sowie die von anderen Autoren mitgeteilt. Immerhin blieb noch das schwierige Problem zu lösen, die durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Werte auf anderen Wegen zu ergänzen, wozu gewichtsanalytische und spektralphotometrische Methoden herangezogen wurden. Zwar ist nach Kohlrausch[1] „in jedem Falle eine verdünnte Lösung viel leichter und im allgemeinen genauer durch ihr Leitvermögen zu charakterisieren als durch chemische Analyse; anderseits bildet aber die Ermittlung des chemischen Gehaltes den Endzweck". Fassen wir das gestellte Problem in etwas erweitertem Sinne auf, so handelt es sich um die Aufgabe, kleine Quecksilbermengen in relativ großen Volumen zu bestimmen. In der Praxis ist schon in mannigfachster Weise versucht worden, diese Frage zu beantworten. Die toxikologische und pathologische Literatur ist außerordentlich reich an Arbeiten über diesen Gegenstand. Eine zusammenfassende Übersicht über die bereits versuchten Methoden erübrigt sich hier, da in neuester Zeit von Rüdisüle[2] in ziemlich vollständiger Weise die Literatur über die Bestimmungsmethoden kleiner Quecksilbermengen zusammengestellt worden ist. Die bisher eingeschlagenen Wege der Bestimmung lassen sich in der Hauptsache in folgendes Schema eingliedern:

[1] Zeitschr. für phys. Chemie **44**, 197, 1903.

[2] A. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. II, Bern 1913.

1. Konzentrationsfällung:
   a) als Amalgam
   b) als Sulfid
   c) durch voluminöse Niederschläge
   d) durch Elektroanalyse.
2. Kolorimetrische Bestimmung:
   a) als Sulfid[1]
   b) als Hg-Diphenylkarbazon
   c) als HgJ
3. Titrimetrische Bestimmung[2]:
4. Mikrovolumetrische Bestimmung:
   als Hg.

Die kritische Beurteilung dieser Methoden kann an dieser Stelle unterbleiben, da die betreffende Bestimmungsart im Verlauf dieser Arbeit bei Besprechung der darauf bezüglichen Versuche diskutiert wird.

Es kam in der vorliegenden Arbeit darauf an, zunächst bekannte Methoden zu prüfen auf ihre Zuverlässigkeit für die Bestimmung kleiner Hg-Mengen überhaupt (von der Größenordnung 1 mg/L), und sodann deren Verwendbarkeit für die Bestimmung des einwertigen Quecksilbers und zwar im besonderen bei Gegenwart von Chlor-Ion zu untersuchen.

Als erster Weg wurde eine gewichtsanalytische Bestimmung nach einem von E. Jänecke vorgeschlagenen Verfahren versucht. Diese Methode erwies sich jedoch für Hg-Mengen von der angegebenen Größenordnung nicht zuverlässig, da beim amalgamierenden Eindampfen auch unter den günstigsten im Verlaufe der Arbeit ermittelten Bedingungen merkliche Verluste an Hg eintraten. Dem gegenüber schien ein Ausfällen in der Kälte Vorteile zu bieten. Es war geplant, nach Ludwig das Quecksilber auf verschiedenen Metallen amalgamierend niederzuschlagen, um es dann nach Abdestillieren metallisch zur Wägung zu bringen. Verunreinigungen des Destillationsproduktes, von den Amalgamationsmitteln herrührend, schlossen eine direkte Wägung aus. Hierauf wurde die Amalgamation auf Gold durch Elektrolyse versucht, und zwar direkt aus großem Volumen

[1] Vgl. Procter und Seymour-Jones, C. B., 1911, I, 1720.
[2] Vgl. die Zusammenstellung von Rupp, Chem.-Ztg. **32**, 1077, 1908.

heraus; das niedergeschlagene Quecksilber sollte ebenfalls absublimiert und als Quecksilbertröpfchen gewogen werden. Eine versuchsweise Erklärung der bei dieser Methode beobachteten Fehlbeträge, für welche Unvollständigkeit der Elektrolyse in den angewandten Zeiten und unvollkommenes Abdestillieren bezw. Kondensieren des Hg-Dampfes in Frage kam, wird an der betreffenden Stelle gegeben werden. Schien weiterhin eine Adsorptionsfällung des Quecksilbers nach Reduktion auf voluminösen Niederschlägen, wie Eiweißverbindungen und einigen anorganischen Hydroxyden, zunächst Erfolg zu versprechen, so bereitete indessen die Auflösung des fein verteilten Quecksilbers zu kleinem Volumen in der Kälte Schwierigkeiten, während beim Erwärmen die Gefahr von Hg-Verlusten wieder in den Vordergrund trat. Erfolg wurde schließlich durch Fällung als Hg-Diphenylkarbazon erzielt, ein Farbstoff, der sich in Gegenwart von Elektrolyten durch flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Petroläther, in gut filtrierbarer Form zum Ausflocken und durch wenig konzentrierte Salpetersäure in Lösung bringen ließ. Die Zerstörung des Farbstoffes war jedoch auf diesem Wege nur unvollkommen zu erreichen, sodaß die anschließende, aus kleinem Volumen vorgenommene Elektrolyse nicht quantitativ erfolgte. Endlich gelang der Aufschluß in Anlehnung an die Carius'sche Methode nach einem für die vorliegenden Verhältnisse umgestalteten Verfahren. Das auf Golddraht abgeschiedene Quecksilber wurde schließlich auf der Nernst-Wage zur Wägung gebracht.

Einen weiteren Teil der Arbeit bildet die Anwendbarkeit dieser gewichtsanalytischen Methode auf die Bestimmung der Löslichkeit von Calomel.

Zur Ergänzung und Prüfung der gewichtsanalytischen Werte wurde auch eine spektralphotometrische Bestimmungsmethode für kleine Hg-Mengen in großem Volumen ausgearbeitet, für die ebenfalls die intensive Färbung des Hg-Diphenylkarbazons grundlegend war.

Um Unterlagen für die Beurteilung des Zustandes, in welchem Calomel gelöst ist, zu erlangen, wurde im Anschluß an diese spektralphotometrischen Messungen, fußend auf der Salmschen „Studie über Indikatoren", die $H^{\cdot}$-Konzentration einer gesättigten Calomellösung ermittelt.

A. Gewichtsanalytischer Teil.

I. Gewichtsanalytische Bestimmung nach dem von Jänecke angegebenen Verfahren.

1. Charakterisierung der beabsichtigten Arbeitsweise.

Da es sich bei der vorliegenden Arbeit um die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen aus einem relativ großen Volumen handelt und nach der von E. Jänecke[1] angegebenen Methode bei Mengen von $^1/_2$—1 mg Hg/L „die gefundenen Quecksilbermengen im ganzen in guter Übereinstimmung mit den angewandten" waren, so war geplant, die von dem genannten Autor vorgeschlagene Arbeitsweise im wesentlichen zu übernehmen. Dabei wurden, soweit es zweckmäßig schien, in der Apparatur einige Änderungen vorgenommen.

Die Quecksilberlösungen in Volumen von ca. 250 ccm wurden in halbkugeligen, mit Ausguß versehenen Schalen auf dem Wasserbade eingedampft unter mäßiger Rührung durch einen Flügelschraubenrührer aus Glas, der durch einen Elektromotor in Bewegung gesetzt wurde. Da die Kupferspirale, die Jänecke zum Zwecke der Amalgamation verwendet, während des Eindampfens mit Flüssigkeit bedeckt sein muß, so bleibt zum Schlusse ein immerhin ziemlich beträchtliches Flüssigkeitsvolumen übrig, dessen weiteres Eindampfen unmöglich ist, sofern nicht die Kupferspirale aus der Flüssigkeit herausragen soll. Um mit dem Eindampfen weiter gehen zu können, wurde auf die spiralige Form des Kupferdrahtes verzichtet und ein Stück Kupferdraht von ca. 50 cm Länge (Stärke 1 mm) in kleine, etwa 1 cm große Stücke zerschnitten, die in dünner

[1] E. Jänecke, Zeitschr. für analyt. Chemie **43**, 547, 1904.

Schicht auf dem Boden des Eindampfgefäßes lagen. Auf diese Weise konnte das Eindampfen bis auf wenig ccm fortgesetzt werden[1]. Die Kupferstücke wurden nach Erkalten der Restlösung mit kaltem Wasser gewaschen und nach Behandlung mit Alkohol und Äther an der Luft getrocknet. Um die Gefahr zu verringern, daß beim Einschmelzen der Kupferstücke in ein Reagenzglas Verluste an Quecksilber entstehen, wurden kleine Einschmelzröhrchen aus Jenaer Glas von ca. 7 cm Länge und 1 cm innerem Durchmesser schon vor dem Einführen der Drahtstücke in der Weise vorbereitet, daß sie oben eine enge Einschnürung erhielten (siehe Figur 1), durch die die Kupferdrahtstücke gerade passieren konnten. An der Einschnürungsstelle ließ sich dann mühelos ohne unnötige Erhitzung des ganzen Röhrchens die Kapillare ausziehen, in die das Quecksilber destilliert werden sollte[2].

Fig. 1. Destillier-Röhrchen.

Die Anwendung von Drahtstücken hatte weiterhin den Vorteil, daß sich im Röhrchen die Drahtstücke auf einen viel kleineren Raum zusammenbringen ließen als eine Drahtspirale, wodurch der schädliche Raum, der bei Anwendung der Jäneckeschen Spirale beim Abdestillieren des Quecksilbers mit Quecksilberdampf gefüllt zurückblieb, auf ein sehr kleines Volumen reduziert wurde. Auf Hinzugabe eines Stoffes, der oberhalb der Verdampfungstemperatur des Quecksilbers ein indifferentes Gas entwickelt (Calciumcarbonat bezw. Magnesit) zum Nachspülen der Quecksilberdämpfe, wurde zunächst verzichtet.

Dem Erhitzen über freier Gebläseflamme bei der Destillation des Quecksilbers wurde das Erhitzen in einem besonders konstruierten Öfchen (siehe S. 32) der Vorzug gegeben[3]. Dadurch war es nicht allein möglich, die Temperatur und die Destillations-

---

[1] Zwecks schneller und vollständiger Amalgamation schlagen Richards und Singer (Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 300, 1904) vor, gegen Ende hin neuen Kupferdraht zuzusetzen.

[2] Ähnliche Röhrchen verwendet Raaschou bei seinen Quecksilberbestimmungen (Zeitschr. für analyt. Chemie **49**, 177, 1910).

[3] Nach Richard und Singer (l. c.) sollen sich beim Erhitzen von amalgamiertem Kupfer über 350° Spuren von Kupfer mit verflüchtigen. Die

geschwindigkeit zu regulieren, sondern man hatte es auch in der Hand, schließlich das Quecksilber an eine geeignete Stelle zu treiben.

Um Quecksilberverluste beim Abdestillieren zu vermeiden, wurde die Kapillare nach der auslaufenden Spitze zu mit einem Kühlfaden umwickelt, auf den während der Destillation beständig Wasser tropfte.

Die weitere Bestimmung hätte nach Jänecke in folgender Weise geschehen müssen:

Nach völligem Erkalten wird das Röhrchen aus dem Ofen genommen und die Kapillare vorsichtig abgeschnitten. Weiterhin wird aus diesem Röhrchen das Quecksilber durch ein Gemisch von $H_2SO_4 + HNO_3$ unter Erwärmen herausgelöst, die Lösung quantitativ in ein Elektrolysiergefäß übergeführt, das Quecksilber an einem Golddraht als Kathode elektrolytisch abgeschieden und an der Mikrowage zur Wägung gebracht. Über weitere Einzelheiten siehe die Originalarbeit.

2. Vorversuche zur Erkennung der Vollständigkeit der Amalgamation.

Alle Arbeiten über die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen aus einem großen Volumen, bei denen Quecksilber unter konzentrierendem Eindampfen auf Kupfer, Zink, Gold oder anderen Metallen niedergeschlagen wird, gehen von der Voraussetzung aus, daß diese Amalgamation quantitativ vor sich geht. Es handelte sich daher zunächst darum, eine möglichst empfindliche Endreaktion auf Quecksilber zu finden, um die bleibende Restlösung nach der Behandlung mit Amalgamationsmitteln auf Quecksilber zu untersuchen. Bevor das Jäneckesche Verfahren weiter in Anwendung gebracht werden konnte, mußte noch festgestellt werden, inwieweit dieser Teil der Bestimmungsmethode zuverlässig ist, also ob nicht etwa schon die Ausfällung unvollständig ist.

---

von Jänecke beobachtete Braunfärbung des Golddrahtes nach der elektrolytischen Abscheidung des Quecksilbers läßt sich möglicherweise auf eine dünne Kupferhaut zurückzuführen.

a) Mikrochemischer Nachweis.

F. Emich[1] gibt die Grenzen des mikrochemischen Quecksilbernachweises wie folgt an[2]:

$Hg^{\cdot}$	μg	$Hg^{\cdot\cdot}$	μg
Hg_2Cl_2	0,25	HgJ_2	0,075
Hg_2CrO_4	0,5	Hg_2Cl_2	0,05
Hg	10,0	$HgCo(CNS)_4$	0,04—0,01
—	—	HgS	0,005

Die oben angegebenen absoluten Mengen beziehen sich auf Tröpfchen von 1 mm^3.

Für die empfindlichste kristalline Fällung des Quecksilbers, für das Quecksilber-Kobalt-Rhodanid (0,04—0,01 μg im cmm) würde sich die Probe beispielsweise nur dann direkt anstellen lassen, wenn in 5 ccm der zu prüfenden Lösung noch eine Menge von 0,2 – 0,05 mg Quecksilber vorhanden ist. Wie man sieht, ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion für die vorliegenden Zwecke nicht ausreichend, falls man die Reaktion mit der Restlösung (5 –10 ccm) direkt anstellt. Dampft man andrerseits konzentrierend ein, so hat man mit Störungen durch die relativ beträchtlichen Kupfersalzmengen zu rechnen, abgesehen davon, daß beim Eindampfen bis etwa auf den 100. bezw. 1000. Teil des ursprünglichen Volumens die Quecksilberverluste sehr beträchtlich sind, wie später gezeigt wird.

b) Nachweis unter Verwendung des Tyndallphänomens.

Die Arbeitsweise von Górski und Guchmann[3] schien demgegenüber den Vorteil zu bieten, daß sie gestattete, ohne weiteres die gesamte Restlösung zur Endreaktion zu verwenden, wenn es nur gelang, Reaktionen auf Quecksilber zu finden, die durch die Gegenwart von Kupfer[4] nicht beeinträchtigt werden, und die Lösung optisch leer zu erhalten.

[1] Vgl. F. Emich, Mikrochemie, S. 73, 1911.

[2] 1 $\mu g = 0{,}001$ mg.

[3] Górski, Zeitschr. für anorg. Chemie **81**, 315, 1913.

[4] Für Quecksilber geht beim Amalgamieren eine äquivalente Menge Kupfer in Lösung.

Als geeignet schien das Verhalten von Mercurosalzen gegenüber Ammoniak. Ammoniak gibt mit Mercurosalzen einen schwarzen Komplex unter nachträglicher Abscheidung von Quecksilber nach der Gleichung:

$$2Hg^{\cdot} + NO_3' + 2NH_3 = NH_4' + NH_2Hg_2NO_3.$$

Diese Reaktion kann also ohne weiteres benutzt werden, um feine Suspensionen von Quecksilber-Niederschlägen zu erzeugen, die im Lichtkegel betrachtet werden können.

Über die Arbeitsweise, Reinigung der Gefäße, vgl. Górski, l. c. Wie bei Górski, wurden je 25 ccm der Lösung im Lichtkegel untersucht. Das verwendete Wasser war optisch fast einwandfrei (Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum). Das Ammoniak war kurz vor seiner Verwendung destilliert worden. Der Gehalt der Mercurosalzlösung (Mercuronitrat) war wiederholt elektroanalytisch bestimmt worden. Nach dem Verdünnen der Quecksilbersalzlösung auf das entsprechende Volumen wurden zu je 23 ccm 2 ccm Ammoniak zugesetzt; nach Verschließen des Reagenzglases wurde kurze Zeit geschüttelt und eventuell stehengelassen, bevor die Mischung im Lichtkegel untersucht wurde. Die in Tabelle 1 angegebenen Quecksilbermengen beziehen sich auf 25 ccm:

Tabelle 1.

	µg Hg	Bemerkung
1	1000	Fällung mit bloßem Auge sichtbar.
2	200	„ „ „ „ in der Aufsicht sichtbar.
3	100	deutlicher dunkelgrauer Lichtkegel.
4	20	nach wenigen Sekunden bläulich grauer Lichtkegel.
5	10	nach ca. 30 Sekunden „ „ „
6	5	wie 5. Gegen Blindversuch unzweifelhaft erkennbar.
7	2	gegen Blindversuch noch erkennbar.

Von den 25 ccm Lösung kommen im Lichtkegel nur 2,6 ccm zur Untersuchung (vgl. Górski, l. c.), also rund der 10. Teil, d. h. eine Menge von 0,2 µg Quecksilber in einem Volumen von 2,6 ccm ist noch erkennbar.

Diese Endreaktion auf Quecksilber würde also den gestellten Anforderungen durchaus entsprechen.

Das Volumen der zu prüfenden Restlösung beträgt 5—10 ccm; es würde also die Erkennung einer Quecksilbermenge von noch 0,4—0,8 μg möglich sein.

In der nach dem Jäneckeschen Verfahren erhaltenen Restlösung von 5—10 ccm würde demnach noch eine absolute Menge von 0,4—0,8 μg Quecksilber erkennbar sein. In dieser Hinsicht würde diese Endreaktion durchaus genügen. Da jedoch die Erkennung feiner Trübungen im Lichtkegel, wie sie in diesen Verdünnungen auftreten, optisch leere Lösungen voraussetzt[1], so läßt sich diese Methode als Endreaktion mit einer Restlösung nur dann durchführen, wenn sich während der vorausgehenden Operationen die Aufnahme von Staubteilchen vermeiden läßt. Beim Eindampfen, wie es das Jäneckesche Verfahren notwendig macht, ließ sich indessen trotz sorgfältigster Bedeckung des Abdampfgefäßes Staubaufnahme nicht genügend vermeiden, sodaß die schließlich zu untersuchende Restlösung von mechanischen Verunreinigungen angefüllt war, die eine einwandfreie Erkennung von Quecksilberspuren im Lichtkegel unmöglich machte.

c) Nachweis mittels Diphenylkarbazid.

Die sehr empfindliche Diphenylkarbazidreaktion als Endreaktion auf Quecksilberspuren (vgl. S. 58) kam nicht in Betracht. Die Lösung hätte sich zwar neutralisieren lassen (die Reaktion muß in fast neutraler Lösung ausgeführt werden), jedoch hätte das anwesende Kupfer und Alkali (vom Neutralisieren her) durch Bildung der entsprechenden, ebenfalls stark gefärbten Diphenylkarbazone die Erkennung kleiner Quecksilbermengen gestört.

Über die Verwendbarkeit der Jäneckeschen Methode läßt sich an dieser Stelle noch nichts aussagen, weil eine brauchbare Endreaktion nicht zu finden war.

Weiterhin wurde geprüft, ob nicht beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade Verluste an Quecksilber entstehen können.

---

[1] Vgl. W. Spring, C. B., 1910, I, 1090; W. Kangro, Zeitschr. für phys. Chemie **87**, 257, 1914.

3. Verhalten von amalgamiertem Kupferdraht während des Eindampfens.

Durch eine Notiz von Lecco[1] aufmerksam gemacht, wurde als weiterer Vorversuch für die Anwendung der Jäneckeschen Methode untersucht, ob amalgamierter Kupferdraht beim Eindampfen auf dem Wasserbad Quecksilber als Dampf abgibt.

Kupferdraht von 1 mm Stärke und ca. 50 cm Länge wurde mit feinem Schmiergelpapier sorgfältig gereinigt und darauf in etwa 1 cm große Stücke zerschnitten. Diese wurden dann kurze Zeit mit alkoholischem Kali behandelt, um anhaftende Fettspuren zu entfernen. Nach Abwaschen mit kaltem Wasser wurden die Drahtstücke etwa 1 Stunde in kalte Salpetersäure gelegt, um die Oberfläche ein wenig anzuätzen und durch die so erzeugte, feine Anrauhung das Haften des Quecksilbers zu erleichtern. Mittels Pinzette wurden die Drahtstücke darauf in eine schwach salpetersaure Lösung von Mercuronitrat gebracht und hier kürzere oder längere Zeit amalgamiert. Darauf wurden die Drahtstücke mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und durch gelindes Anblasen mittels Gummiballgebläses von den letzten anhaftenden Spuren Äther befreit, $^1/_2$ Stunde im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet und in einem Wägegläschen aufs neue tariert, nachdem bereits das Gewicht des nicht amalgamierten, gereinigten und getrockneten Kupferdrahtes festgestellt worden war. So wurde die Quecksilbermenge bestimmt, die auf dem Kupfer haftete. Der weitere Weg der Untersuchung gestaltete sich folgendermaßen:

Die tarierten, amalgamierten Kupferstücke wurden in einer halbkugeligen, 250 ccm fassenden Glasschale auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Flüssigkeit durch einen Flügelschraubenrührer in Bewegung gehalten wurde, vgl. S. 17. Einige Versuche wurden vorgenommen, ohne daß gerührt wurde. Das Eindampfen der 250 ccm Wasser dauerte $1^1/_2$ bis 2 Stunden, wobei genau darauf geachtet wurde, daß die Kupferstücke bis zuletzt noch von Flüssigkeit bedeckt waren. Die Temperatur des Wassers betrug 85—86°. Die Versuche wurden ferner in der Weise

[1] M. Lecco, Zeitschr. für analyt. Chemie **25**, 608, 1886; vgl. auch Barfoed, Journ. für prakt. Chemie I, **88**, 441, 1888; A. Christotf, Zeitschr. für phys. Chemie **63**, 346, 1908.

verschieden angestellt, daß die Kupferstücke teils in die noch kalte Lösung, teils in das schon auf die erwähnte Temperatur erhitzte Wasser gegeben wurden, um dadurch vielleicht der Oxydation des Kupfers durch die im Wasser befindliche Luft vorzubeugen, denn der weiße Quecksilberüberzug bedeckte sich mit einer schwach braunen Schicht von Kupferoxyd[1], das in Essigsäure löslich war.

Weiterhin wurde der Kupferdraht vor der Amalgamation elektrolytisch versilbert, um zu sehen, ob Quecksilber auf dem Silberüberzug besser haftet und geringere Quecksilberverluste zu bemerken sind. Hierbei oxydierte sich das Kupfer an schwach versilberten Stellen durch den Silberüberzug hindurch, sodaß die Drahtstückchen oft ein fleckiges Aussehen hatten. Nachdem die Drahtstücke in der oben angegebenen Weise getrocknet worden waren und ihr Gewicht bestimmt war, wurde das Oxyd in verdünnter Essigsäure gelöst, die Drahtstücke abermals sorgfältig gewaschen, getrocknet und wieder gewogen, um die Zunahme an Sauerstoff bei der Berechnung der Verlustprozente mit in Anrechnung bringen zu können, was auf folgende Weise geschah:

Setzen wir

$$Cu_0 + Hg_0 = a \qquad (I)$$

als den anfänglich gewogenen Wert,

$$Cu_1 + Hg_1 = b \qquad (II)$$

als den nach dem Eindampfen ermittelten Wert; ist ferner

$$Cu_1 = Cu_0 + O$$
$$Hg_1 = Hg_0 - x, \text{ wo } x = \text{Gewichtsverlust},$$

so ergibt sich nach (II)

$$Cu_0 + O + Hg_0 - x = b$$
$$x = Cu_0 + O + Hg_0 - b$$
$$x = a - b + O \qquad (III)$$

zum Beispiel:

[1] Vgl. G. A. Hulett und R. E. de Lury, Journ. Am. Chem. Soc. **30**, 1806, 1908; ferner Richards und Forbes (Zeitschr. für phys. Chemie **58**, 693, 1907).

Vor Eindampfen:

Gewicht des Kupferdrahtes	4,9887 g
Gewicht des amalgamierten Kupferdrahtes . .	5,2178 g = a
Gewicht des Quecksilbers	0,2291 g

Nach Eindampfen:

Gewicht des amalgamierten und oxydierten Kupferdrahtes	5,2156 g = b
Nach Behandlung in Essigsäure	5,2128 g
Gewicht des gelösten CuO	0,0028 g
Das entspricht	0,0005 g O_2 [1]

Nach (III) ist $x = a - b + O$

$$\begin{array}{r} 5{,}2178 \text{ g} \\ -5{,}2156 \text{ g} \\ \hline 0{,}0022 \text{ g} \\ O_2 = 0{,}0005_6 \text{ g} \\ \hline 0{,}0027_6 \text{ g} \end{array}$$

= Hg-Verlust bei einer angewandten Menge von 0,2291 g Hg, d. h. ca. 1,2% Verlust.

In der folgenden Tabelle sind die mannigfach variierten Versuche aufgeführt; Reihe I sagt, ob während des Eindampfens gerührt worden ist oder nicht; II bringt zum Ausdruck, ob das amalgamierte Kupfer in das anfangs kalte Wasser getan worden ist oder erst, nachdem es auf die Eindampfungstemperatur erhitzt worden war. Unter III sind die Hg-Mengen aufgeführt, die auf dem Kupfer niedergeschlagen waren. Die Verlustgramme unter IV, bezw. die Hg-Verlustprozente unter V sind nach der obigen rechnerischen Darlegung ausgerechnet worden.

	I gerührt oder nicht gerührt	II kalt, warm angesetzt	III Hg-Menge in g	IV Hg-Verlust in g	V Verlust in Prozent	Bemerkungen
1	g.	k.	0,0230	0,0010	5	Mit Essigsäure behandelt: Cu erst hellbraun, später grünlich
2	g.	w.	0,0044	0,0007	15	
3	n. g.	k.	0,0115	0,0004	4	
4	n. g.	w.	0,0007	0,0006	85	Cu schwach oxydiert
5	n. g.	w.	0,0030	0,0006	20	

[1] Diese Korrektur war jedoch in den meisten Fällen niedriger (0,1—0,2 mg), lag also nahe den Wägefehlern der analytischen Wage.

Versilberter Kupferdraht.

	I gerührt oder nicht gerührt	II kalt, warm angesetzt	III Hg-Menge in g	IV Hg-Verlust in g	V Verlust in Prozent	Bemerkungen
6	g.	k.	0,0050	0,0004	8	
7	n. g.	k.	0,0088	0,0010	11	
8	g.	w.	1,2465	0,0023	ca. 0,2	Mit Essigsäure behandelt
9	n. g.	w.	0,2291	0,0027	ca. 1,2	
10	g.	w.	1,1134	0,0013	ca. 0,1	
11	n. g.	k.	0,0005	0,0002	40	
12	g.	w.	0,0009	0,0004	44	Draht bleibt weiß, nicht oxydiert
13	n. g.	w.	0,0018	0,0004	22	
14	g.	w.	0,0040	0,0002	5	

Aus den Versuchen erhellt deutlich, daß die relativen Verluste um so größer sind, je kleiner die absolute Quecksilbermenge ist, und zwar scheinen auf versilbertem Kupfer die Verluste geringer zu sein. Das Bewegen der Eindampfungsflüssigkeit scheint keinen merklichen Einfluß zu haben, ebenso wie das Zufügen des Drahtes zur kalten oder warmen Flüssigkeit.

Die obigen Versuche machen Verluste an metallischem Quecksilber beim Eindampfen auf dem Wasserbade wahrscheinlich. Zu gunsten der Jäneckeschen Methode spricht eine Bemerkung von A. Mayer[1], daß die Verluste beim Eindampfen in Gegenwart von Cl' geringer sind.

Da die Möglichkeit besteht, daß bei dem konzentrierenden Eindampfen einer Calomellösung die Amalgamation mit dem Eindampfen nicht gleichen Schritt hält[1], ist eine Ausscheidung von festem Calomel und das Auftreten von Trockenrändern nicht unwahrscheinlich. Es wurde infolgedessen das Verhalten von festem Calomel beim Eindampfen auf dem Wasserbade mit Wasser bezw. Salzsäure noch untersucht.

[1] A. Mayer, Zeitschr. für analyt. Chemie **17**, 402, 1878; vgl. auch Eindampfungsversuch von sauren $HgCl_2$-Lösungen, S. 24.

[2] Vgl. die Zeitversuche über Amalgamationsdauer von Richards und Singer, l. c.

4. Verhalten von Calomel beim Eindampfen[1].

Eine gewisse Menge Calomel (Präparat von Kahlbaum) wurde in eine Platinschale gegeben, mit Wasser bezw. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft, bezw. das Calomel als solches erwärmt.

a) Calomel + Wasser auf dem Wasserbade.

Leere Platinschale	23,7181 g		
Schale + HgCl	23,9785 g		0,2604 g HgCl
Nach viermaligem Eindampfen von ca. je 5 ccm Wasser .	23,9679 g	Verlust	0,0106 g
Nach weiterem viermaligen Eindampfen von ca. je 5 ccm Wasser	23,9570 g	„	0,0109 g

Derselbe Versuch mit einer kleineren Menge HgCl:

Leere Platinschale	23,7181 g		
Platinschale + HgCl	23,7734 g		0,0553 g HgCl
Nach 80 Minuten Eindampfen von ca. 100 ccm Wasser .	23,7680 g	Verlust	0,0054 g
Dgl.	23,7638 g	„	0,0042 g
Dgl. (90 Minuten)	23,7606 g	„	0,0032 g
Dgl.	23,7578 g	„	0,0028 g
Dgl.	23,7559 g	„	0,0019 g

b) Trocknes Calomel auf dem Wasserbad:

Leere Platinschale	24,8924 g		
Schale + HgCl	25,1115 g		0,2191 g HgCl
Nach 90 Minuten	25,1107 g	Verlust	0,0008 g
Dgl.	25,1098 g	„	0,0009 g
Dgl.	25,1080 g	„	0,0018 g

Derselbe Versuch mit einer kleineren Menge:

Leere Platinschale	23,7181 g		
Schale + HgCl	23,7734 g		0,0553 g HgCl
Nach 90 Minuten	23,7730 g	Verlust	0,0004 g
Dgl.	23,7724 g	„	0,0006 g
Dgl.	23,7718 g	„	0,0006 g
Dgl.	23,7710 g	„	0,0008 g
Dgl.	23,7704 g	„	0,0006 g

[1] Vgl. Zenghelis, Zeitschr. für phys. Chemie **57**, 96, 1907.

c) Calomel + Salzsäure auf dem Wasserbade.

Platinschale	23,7181 g	
Schale + HgCl	23,9469 g	0,2288 g HgCl
Nach Verdampfen von 5 ccm		
2/n. Salzsäure	23,9350 g	Verlust 0,0119 g
Dgl.	23,9248 g	„ 0,0102 g

Die Verluste beim Eindampfen von festem Calomel mit Wasser oder Salzsäure bis zur Trockne auf dem Wasserbade sind somit bei kleinen Mengen nicht zu vernachlässigen[1].

Schließlich war auch daran zu denken, daß aus der Quecksilbersalzlösung schon beim Eindampfen Quecksilber selbst bezw. Quecksilbersalz dampfförmig entweicht. Zu diesem Zwecke wurden Konzentrationsversuche unter Kontrolle des Destillats angestellt. Als Endreaktion wurde in diesem Falle die hier sehr gut verwendbare H_2S-Reaktion benutzt.

5. Eindampfen von verdünnten Quecksilbersalzlösungen unter Kontrolle des verdampfenden Lösungsmittels.

Die bei diesen Versuchen verwendete einfache Apparatur ist die folgende: Aus einem Kjeldahl-Kolben von 500 ccm Inhalt (Jenaer Glas), auf dem sich ein Kugeldestillier-Aufsatz befand, wurde die Quecksilbersalzlösung unter Anwendung eines Liebigschen Kühlers von 1 m Länge destilliert. Der Kolben wurde

[1] Ob die Verluste auf einer Verflüchtigung von HgCl oder $HgCl_2$ beruhen, bleibt dahingestellt. Über Auftreten von Sublimat in Calomelpräparaten vgl. auch Utz (C. B., 1901, II, 733); Vive und Budde (C. B., 1905, II, 162); S. Hada (Chem. N. **74**, 278, 1896). Nach Th. W. Richards und Archibald (Zeitschr. für phys. Chemie **45**, 383, 1902) zerlegt Salzsäure Calomel in $HgCl_2 + Hg$. Daß es sich in der Tat um ein Gleichgewicht $2\,HgCl \rightleftarrows HgCl_2 + Hg$ handelt, wird dadurch wahrscheinlich, daß sich aus $HgCl_2$-Lösung beim Stehen am Licht HgCl abscheidet (Jahrb. d. Phot. **16**, 467, 1902; A. Verda, C. B., 1907, I, 1392; W. van Rijn, 6. Bd., 1908, II, 191), falls es nicht organische Substanzen sind, die diese Reduktion bewirken (vgl. Berthelot, Compt. Rend. **127**, 143, 1898). Zugunsten der Umwandlung von Calomel in Sublimat spricht auch eine Beobachtung an einem reinen Calomelpräparat von Kahlbaum. Eine kleine Probe dieses Salzes gab unmittelbar nach Benetzung mit Wasser ohne weiteres die mikrochemische Reaktion als $HgCo(CNS)_4$, die nach Behrens für zweiwertiges Quecksilber charakteristisch ist. Ob dies in der Tat der Fall ist, muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

bei den ersten Versuchen durch einen Rundsiebbrenner (Pilzbrenner) direkt erhitzt, bei anderen in einem Chlorcalciumbad. Die Destillate wurden von 20 zu 20 ccm bezw. von 10 zu 10 ccm in mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Reagenzgläsern (Jenaer Glas) aufgefangen und auf ihren Quecksilbergehalt mittels Schwefelwasserstoff geprüft event. nach Zusatz von etwas Säure. Nach jedem Versuch wurden der Kolben, der Destillieraufsatz und der Kühler in der Weise gereinigt, daß einige Zeit lang reines Wasser in dieser Apparatur destilliert wurde, um auf diese Weise Spuren von Quecksilbersalzen zu entfernen.

Versuch 1.

Mercurinitrat; 0,1000 g Quecksilber in 250 ccm. Die Lösung ist von ihrer Bereitung her ganz schwach sauer. Erhitzung mittels Rundsiebbrenners.

Rohr	ccm	Beschaffenheit des Destillats
1—11	1—220	kein Quecksilber nachweisbar.
12	220—240	schwachgelblicher Schein; unsicher.
13	240—245	schwachgelblich.
14	245—250	bis zur Trockne abdestilliert; starke Abscheidung von HgS.

Destillationsaufsatz und Kühler wurden einzeln nachgespült und diese Lösungen auf Quecksilber untersucht. Die Hauptmenge Quecksilber war im Destillationsaufsatz nachweisbar, während das Waschwasser des Kühlers eine verhältnismäßig schwache Fällung ergab.

Versuch 2.

Mercurinitrat; 0,1000 g Quecksilber in 250 ccm. Schwach sauer (wie Versuch 1). Um die Zersetzung des am Schluß auskristallisierenden Salzes bei der Erhitzung durch die direkte Flamme zu vermeiden, wurde hier der Destillationskolben in ein Chlorcalciumbad getaucht, dessen Temperatur um 120° gehalten wurde. Die Destillation geht außerordentlich gleichmäßig vor sich.

Rohr	ccm	Beschaffenheit des Destillats
1—9	1—180	kein Quecksilber nachweisbar.
10—14	180—230	kein Quecksilber nachweisbar.
15	230—240	ganz schwach gelblich.
16	240—250	bis zur Trockne, schwach gelblich.

Sämtliche Destillate waren neutral. Der Destillationsaufsatz wurde mit wenig Wasser ausgespült; diese Lösung zeigte eine schwachgelbliche Fällung. Im Kühler war kein Quecksilber nachweisbar.

Aus Versuch 1 und 2 geht hervor, daß die Flüchtigkeit von Mercurinitrat wohl im wesentlichen auf eine Überhitzung der Gefäßwände zurückzuführen ist.

Versuch 3.

Mercurinitrat; 0,1000 g Quecksilber in 225 ccm Wasser + 25 ccm Salpetersäure (d = 1,2). Das Erhitzen erfolgt im Chlorcalciumbad, dessen Temperatur ca. 125° betrug.

Rohr	ccm	Beschaffenheit des Destillats
1—7	1—140	quecksilberfrei; 7 schwach sauer.
8—10	140—200	quecksilberfrei; sauer
10—12	200—230	quecksilberfrei; bis 12 sind alle Destillate auch nach längerem Stehen klar.
13	230—240	quecksilberfrei; schwache Schwefelabscheidung.
14	240—250	bis zur Trockne; bei erhöhter Temperatur destilliert unter Umwicklung des Kolbenhalses mit einem Tuch. Im Kolben treten rotbraune Dämpfe auf. Kein Quecksilber nachweisbar.

Der Destillationsaufsatz wurde mit Wasser nachgespült, die angesäuerte Lösung war jedoch quecksilberfrei, ebenso der Kühler; nach längerem Stehen fiel nur Schwefel aus.

Bei dieser Versuchsreihe wurde vor der Schwefelwasserstofffällung nur bis Rohr 9 mit Salzsäure angesäuert. Auf diese Weise wird ein weitgehendes Eindampfen einer sauren Mercurinitratlösung im Kolben ermöglicht, ohne daß Quecksilber in den Destillaten nachzuweisen ist, indessen geht aus späteren Versuchen hervor (vgl. S. 25), daß beim Eindampfen von Mercurinitratlösung im offenen Gefäß schon bei viel niederer Temperatur (45°) Verluste an Quecksilber eintreten[1].

Die Destillationsversuche von saurer Mercuronitratlösung wurden durch die folgenden Versuche ergänzt, bei denen der Quecksilbergehalt der im Kolben befindlichen Restflüssigkeit elektrolytisch bestimmt wurde; sie besagen, daß sich unter den gewählten Bedingungen die Quecksilberverluste unter den Grenzen der Genauigkeit der analytisch-chemischen Wage halten[2].

Versuch 4.

Wie Versuch 3; Mercurinitrat; 0,0019 g Quecksilber in 10 ccm Salpetersäure (d = 1,2) + 240 ccm Wasser; Erhitzung im Chlorcalciumbad bei ca. 125°.

Destillat 1 bis 200 ccm: neutral, kein Quecksilber nachweisbar.
Destillat 200 bis ca. 250 ccm: sauer, „ „ „

Kühler, Destillationsaufsatz und Kolben wurden sorgfältig nachgespült (Gesamtvolumen ca. 70 ccm), und die Lösung nach Zusatz von 2 ccm 2/n Salpetersäure unter den unten angegebenen Bedingungen elektroanalytisch bestimmt.

a) Gegeben 0,0019 g Hg, gefunden 0,0018 g Hg
b) „ 0,0019 g Hg, „ 0,0019 g Hg.

Die eingedampften Elektrolysierflüssigkeiten zeigten mit H_2S eine ganz schwache Gelbfärbung.

[1] Über die Erklärung dieser Erscheinung vgl. 27/28.

[2] Mittels der auf S. 56 beschriebenen Apparatur zur elektro-analytischen Bestimmung kleiner Quecksilbermengen wurde festgestellt, daß die Abscheidung von Mercurinitratlösung unter den folgenden Bedingungen möglich ist. Gesamtvolumen ca. 70 ccm, Dauer 2—4 Stunden, Zusatz von 2 ccm 2/n Salpetersäure

Volt	Ampère	Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg
3,0	0,3—0,2	0,0019	0,0019
3,0	0,3—0,2	0,0019	0,0018

Versuch 5.

Mercuronitrat; 0,1000 g Quecksilber in 250 ccm; Lösung von ihrer Herstellung her ganz schwach salpetersauer; Erhitzung im Chlorcalciumbad bei 113°—120°. Die Säurezugabe war so bemessen, daß die Lösung bei der Prüfung mit H_2S ca. n/10 war.

Rohr	ccm	Beschaffenheit des Destillats
1—3	1—60	kein Quecksilber nachweisbar.
4—6	60—120	minimale Gelbfärbung.
7—11	120—220	farblos.
12	220—230	schwach gelblich.
13	230—240	farblos.
14	240 bis ca. 250	ganz schwach gelblich.

Im Destillierkolben haben sich weiße Oxysalze ausgeschieden, deren Lösung nach Erwärmen in konz. Salpetersäure eine starke HgS-Fällung ergab. Im Spülwasser des Kühlers sowie des Destillationsaufsatzes ist kein Quecksilber nachweisbar. Abgesehen von den unsicheren Gelbfärbungen in Rohr 7—11 und Rohr 12 scheint ein quantitatives Abdestillieren der Mercuronitratlösung möglich zu sein. Der Säuregehalt reicht nicht aus, um das Ausfällen von Oxysalzen am Schlusse zu verhindern, welche relativ hitzebeständig zu sein scheinen.

Versuch 6.

Mercuronitrat; 0,1000 g Quecksilber in 225 ccm Wasser + 25 ccm Salpetersäure (1,2); genau wie Versuch 5.

Rohr	ccm	Beschaffenheit des Destillats
1—4	1—80	neutral; kein Hg nachweisbar, von Rohr 5 ab sind die Destillate sauer, der Säurezusatz vor der H_2S-Fällung unterbleibt.
5—11	80—220	kein Hg nachweisbar.
12	220—230	vielleicht anfangs gelblich, unentschieden wegen starker Schwefelabscheidung.
13	230—240	infolge starker S-Abscheidung undeutlich, wahrscheinlich Hg-frei.

Die Temperatur bei Rohr 13 betrug 130°; die Destillation der 10 ccm dauerte ca. $^3/_4$ Stunde.

Die Destillation (Gesamtdauer ca. 3 Stunden) wurde abgebrochen, da kaum noch Säure überging. Die vom 1. Destillat an eintretende Schwefelabscheidung steigert sich mit der Zeit. Dadurch wird die Erkennung kleiner Quecksilbermengen außerordentlich erschwert, weshalb auf diese Versuche weniger Gewicht zu legen ist. Im Aufsatz und im Kühler war kein Quecksilber nachzuweisen.

Versuch 7.

Sublimat; 0,1000 g Quecksilber in 250 ccm; Lösung neutral; Destillationsdauer für je 20 ccm ca. 12 Minuten. Zu jeder Portion wurde je 1 ccm 2/n Salzsäure hinzugesetzt und mittels Schwefelwasserstoff auf Quecksilber geprüft.

Rohr	ccm	Beschaffenheit des Destillats
1—8	1—160	kein Quecksilber nachweisbar.
9	160—180	schwache Gelbfärbung.
10	180—200	schwache Gelbfärbung wie 9.
11	200—220	deutliche Abscheidung von HgS.
12	220—230	schwarzgraue flockige Ausfällung von HgS

Versuch 8.

Sublimat; 0,1000 g in 225 ccm Wasser + 25 ccm konz. Salzsäure (d = 1,2).

Rohr	ccm	Beschaffenheit des Destillats
1—9	1—180	neutral, kein Hg nachweisbar.
10	180—200	salzsauer, kein Hg nachweisbar, nach 24 Stunden Schwefelabscheidung.
11	200—220	sauer; kein Hg nachweisbar.
12	220—240	sehr schwache gelbliche Färbung.
13	240 bis fast zur Trockne	schwache gelbe Fällung.

Verglichen mit Versuch 7, geht aus diesem Versuche hervor, daß Zusatz von Salzsäure bezw. Cl' die Flüchtigkeit von Sublimat ver-

ringert, wie A. Mayer[1] schon gezeigt hat. Da aber Sublimat in noch nachweisbarer Menge flüchtig[2] und eine teilweise Oxydation von Calomel an der Luft zu Sublimat beim Eindampfen nicht ausgeschlossen ist, wozu vielleicht noch Verluste an in fester Phase ausgeschiedenem Calomel kommen, so würde die Befolgung dieser Methode zum mindesten einen Vorwurf unkontrollierbarer Fehler belassen haben.

Die vorstehenden Versuche besagen, daß im Kolben ein konzentrierendes Eindampfen bei Temperaturen bis etwa 125° bis zum ca. 50. Teil des ursprünglichen Volumens ohne nachweisbare Verluste bei Mercurinitrat möglich, bei Mercuronitrat fast unbedenklich ist; für Chlor-Ion haltige Lösungen liegen die Verhältnisse jedoch nicht so günstig. Es gehen bereits solche Quecksilbermengen mit Wasser- bezw. Säuredämpfen über, die mittels Schwefelwasserstoff noch erkennbar sind (also 5—10 μg / 20 ccm überschreiten), und mit steigender Konzentration nehmen diese Verluste zu.

Zur Ergänzung wurden noch einige Konzentrationsversuche im offenen Gefäß vorgenommen, wobei, um die Bedingungen günstig zu gestalten, die Temperatur niedriger gehalten wurde.

6. Eindampfen von verdünnten Quecksilbersalzlösungen im offnen Gefäß.

a) Auf dem Wasserbad bei ca. 85°.

3,67 mg Hg (in 10 ccm) wurden in einer Porzellanschale[3] mit 2 ccm konz. HNO_3 (d = 1,2) versetzt, auf ca. 100 ccm Volumen aufgefüllt und auf dem Wasserbade innerhalb 1 Stunde weitgehend eingedampft; der Rückstand wurde mit wenig erwärmter, verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Quecksilber elektrolytisch bestimmt.

1. Gefunden 0,0021 g
2. Gefunden 0,0024 g.

---

[1] A. Mayer, Zeitschr. für analyt. Chemie **17**, 404, 1878; vgl. auch Versuch auf S. 19; vgl. auch J. B. Hannay, Journ. Chem. Soc. **26**, 571, 1873.

[2] Hargreaves und Rowe (C. B., 1907, II, 1192) benutzen die Flüchtigkeit von $HgCl_2$ bei 100° zum qualitativen Nachweis von Quecksilber in Explosivstoffen.

[3] Vgl. Ch. Barreswil, Compt. Rend. **22**, 420, 1846. Verdampfung von Hg wird durch kleinste Platinmengen beschleunigt.

Die eingedampfte Elektrolysierflüssigkeit ergab mit H_2S keine Reaktion, bei 1. eine äußerst schwache Gelbfärbung, die schätzungsweise weniger als 0,04 mg beträgt, also keineswegs dem Fehlbetrag entspricht. Es genügt in diesem Falle bereits die gewöhnliche chemische Wage zur einwandfreien Erkennung der Quecksilberverluste.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Temperatur noch niedriger gehalten und zur Größenordnung der tatsächlich zu bestimmenden Quecksilbermengen übergegangen.

b) Auf einer Heizplatte bei ca. 45°.

Eindampfen im Porzellanschälchen. 10 ccm Mercurinitratlösung (= $0{,}200_0$ mg Hg) wurden in einer kleinen Porzellanschale mit 10 ccm Wasser und 5 Tropfen Salpetersäure (1,2) versetzt[1]. Die Schale stand zwecks Eindampfens auf einem Kupferblech, das auf dem Heizkörper einer Dampfheizung lag. Bei einem Parallelversuch mit Wasser wurde die Temperatur gemessen; sie überschritt 43° nicht. Um mechanische Verunreinigungen zu verhüten, wurde das Schälchen mit einem Trichter überdeckt. Es wurde bis auf ca. 5 große Tropfen eingedampft, wozu ca. 6 Stunden erforderlich waren. Die Restflüssigkeit wurde mit verdünnter, warmer Salpetersäure aufgenommen, in ein Elektrolysiergefäß von 10 ccm gespült und das Quecksilber bei einer Stromstärke von 6 Milliampère 14 Stunden unter Rührung mittels der auf S. 56 erwähnten Apparatur auf einem feinen Golddraht abgeschieden und an der Mikrowage zur Wägung gebracht.

1. Gegeben $0{,}200_0$ mg, gefunden $0{,}177_5$ mg Hg.
2. Gegeben $0{,}200_0$ mg, gefunden $0{,}142_7$ mg Hg.

Bei 2. betrug die Temperatur 47°, die Restflüssigkeit nur ca. 3 Tropfen[2].

Eindampfen in kleinem Bechergläschen von 4 cm Höhe, 2,5 cm Durchmesser, aus dem nach dem Eindampfen das

[1] Gesamtvolumen der einzudampfenden Flüssigkeit ca. 20 ccm.

[2] Ein gleichzeitig unter denselben Bedingungen angestellter Kontrollversuch ohne Eindampfung ergab $0{,}200_1$ mg Hg statt $0{,}200_0$.

Quecksilber elektrolytisch bestimmt wurde. 10 ccm Mercurinitratlösung ($0{,}200_0$ mg Hg) wurden mit 5 Tropfen Salpetersäure versetzt und auf der Heizplatte (siehe vorigen Versuch) bei 45° von Mittag 5 Uhr bis früh 11 Uhr[1] bis auf ca. 5 Tropfen eingedampft. Gesamtvolumen der einzudampfenden Flüssigkeit ca. 10 ccm.

Die Restflüssigkeit wurde, wie oben angegeben, mit Säure versetzt, verdünnt auf ca. 10 ccm und elektrolytisch bestimmt.

Gegeben $0{,}200_0$ mg Hg, gefunden $0{,}198_4$ mg Hg.

Bei der Ungenauigkeit der Ablesung an der Mikrowage ($\pm 0{,}003$ mg, siehe später) ist das Ergebnis theoretisch.

Die Versuche dieses Abschnittes, bei denen auf Grund der Erfahrungen des vorigen Teils zwecks Vermeidung von Quecksilberverlusten in allen Punkten möglichst günstige Bedingungen angestrebt wurden, sowohl in bezug auf die Wahl des Quecksilbersalzes wie auch hinsichtlich Temperatur und Säuregehalt, zeigen, daß beim Eindampfen im offnen Gefäß in jedem Falle mit beträchtlichen Quecksilberverlusten zu rechnen ist, und zwar steigen diese Verluste mit Vergrößerung der Oberfläche[2] und bei weitergetriebenem Konzentrieren unverhältnismäßig rasch an.

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit den auf S. 15 bis 17 beim Eindampfen im Kolben gewonnenen, so scheint zunächst ein gewisser Gegensatz zu bestehen, indem dort ein weitgehendes Eindampfen verlustlos möglich ist, während beim Konzentrieren im offnen Gefäß die Verluste beträchtlicher sind. Die Erklärung dürfte darin zu suchen sein, daß beim Eindampfungsversuch im Kolben teilweise Kondensation des Destillats eintritt und durch dessen ständiges Zurückfließen die Bildung von Trockenrändern an den Gefäßwänden vermieden wird, während in offnen Schalen deren Bildung außerordentlich begünstigt wird. Höhere Bechergläser scheinen eine Mittelstellung einzunehmen.

---

[1] Heizung über Nacht abgestellt.

[2] E. Esteve, Chem.-Ztg. **35**, 1152, 1911: Hg-Verlust beim Eindampfen von HgCl-Lösung in einer großen Porzellanschale 40%, in einer kleinen 15,8%, in einem Glaskölbchen 5,3% bei gleicher gelöster Menge und gleichem Volumen.

Die Flüchtigkeit von Quecksilbersalzen würde nach diesen Versuchen im wesentlichen auf Verflüchtigung von festem Salz an den überhitzten Gefäßwänden zurückzuführen sein.

Namentlich diese letzten Versuche machten die Zuverlässigkeit der Jäneckeschen Methode in ihrer Anwendung auf so kleine Quecksilbermengen, wie sie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Konzentration einer gesättigten Calomellösung in Betracht kommen, unbrauchbar, zum mindesten zweifelhaft. Es wurden daher im folgenden Versuche angestellt, bei denen ein konzentrierendes Eindampfen nicht notwendig war.

II. Amalgamationsversuche nach Ludwig[1].

M. Paucke und Lockemann[2] hatten für die Bestimmung kleiner Arsenmengen das folgende Verfahren ausgearbeitet: Das Arsen wird mittels Eisenhydroxyd adsorbierend gefällt, in 20%iger Schwefelsäure gelöst und die Lösung im Marshschen Apparat geprüft. Dicht hinter der Glühstelle wird die Kapillare mit dem Arsenspiegel herausgeschnitten und auf der Nernstschen Mikrowage im dazu gehörigen Platinschälchen gewogen. Nach Entfernen des Arsens durch Erhitzen wird die Tara zurückbestimmt und aus der Gewichtsdifferenz die Arsenmenge berechnet. Über die Einzelheiten des Verfahrens und der Wägung an der Mikrowage bei verschiedener Belastung sei auf die Originalarbeit (S. 47ff.) verwiesen.

Ein ähnliches Verfahren wurde für die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen aus großem Volumen versucht.

Prinzip: Kleinste Quecksilbermengen sollten bei Zimmertemperatur amalgamierend auf einem Metall niedergeschlagen und in eine Glaskapillare absublimiert werden. Letztere sollte an der Mikrowage gewogen und dann im Platintiegel erhitzt werden, wobei sich die Quecksilbermenge nach Rückwägung aus der Differenz ergibt.

---

[1] Zeitschr. für analyt. Chemie **17**, 395, 1878; **30**, 258, 1891; **30**, 654, 1891.
[2] Paucke, Diss., Leipzig 1908, Beiträge zum Nachweis von Arsen.

1. Versuche mit Zink.

Von den zahlreichen Metallen, die für die Amalgamationsfällung von Quecksilber in Frage kommen, wurde zunächst Zink untersucht, das nach Ludwig[1] und anderen Autoren sehr gut für diesen Zweck geeignet ist. Ludwig hatte ein Verfahren angegeben, um kleine Quecksilbermengen in tierischen Organen und im Harn zu bestimmen. Nach Erhitzen der organischen Substanz während 3—4 Stunden mit Salzsäure (Rückflußkühler) wird nach Abfiltrieren des unlöslichen Niederschlags das Quecksilber aus dem Filtrat mit Zinkstaub gefällt. Die Amalgamation soll in 1 Minute bei 50—60° unter Umrühren quantitativ verlaufen. Zur Sicherheit wird nach 24 Stunden abermals etwas Zinkstaub zugesetzt und die Behandlung wiederholt. Über die Apparatur für das Absublimieren des Quecksilbers und das weitere Verfahren vgl. die Originalarbeit[2]. Ludwig erhielt $97^1/_2$—$98\,^0/_0$ der zugesetzten Quecksilbermenge, die zwischen 0,24—0,04 g schwankte. Diese guten Resultate sprechen für eine quantitative Amalgamation, was durch einen Versuch nach Ludwigs Angaben bestätigt werden konnte.

6 mg Sublimat in 500 ccm Wasser (salzsauer) wurde bei 55° in einem Erlenmeyer mit ca. 5 g Zinkstaub versetzt und eine $^1/_2$ Minute geschüttelt. Nach Abfiltrieren von 20 ccm, die mit 1 ccm 2/n Salzsäure angesäuert waren, wurde mit Schwefelwasserstoff geprüft. In einem Falle war eine minimale Gelbfärbung zu bemerken, nach 5 Minuten war das Filtrat jedoch mit Sicherheit quecksilberfrei, d. h. die Ausfällung ist vollständig bis auf mindestens $1—2\,^0/_0$ der angewandten Menge[3]. Die Amalgamation durch Zinkstaub verläuft also in kürzester Zeit praktisch vollständig.

---

[1] L. c.

[2] Über Schwierigkeiten beim Erhitzen des Zinkamalgams; vgl. Lehmann, Zeitschr. für analyt. Chemie **21**, 472, 1882; **23**, 109, 1884.

[3] Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde die Empfindlichkeit der HgS-Reaktion nach Vignons Angaben (Compt. Rend. **116**, 584, 1893) untersucht und erweitert und als vorläufige Grenze in einem Volumen von 25 ccm noch eine Menge von 4 μg HgCl neben blindem Versuch nachgewiesen. Vgl. eine spätere Veröffentlichung.

Zunächst wurden einige vergleichende Versuche mit Zink angestellt, um den Einfluß der Oberfläche des amalgamierenden Metalls auf die Vollständigkeit und Dauer der Amalgamation zu prüfen.

Die folgenden Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß 250 ccm Sublimatlösung, die 4,0 mg Quecksilber enthielten, bei Zimmertemperatur mit 2,5 g des betreffenden Zinkproduktes geschüttelt wurden; nach den unten angegebenen Schüttelzeiten wurden 20 ccm durch ein Faltenfilter abfiltriert, mit 2 Tropfen 2 n Salzsäure angesäuert und durch 30 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Quecksilber geprüft.

a) Zinkstaub, technisches Produkt; mit Alkohol behandelt und getrocknet:

Schütteldauer in Minuten	Nach Einleiten von H_2S
2	farblos
5	„
10	„

Versuch abgebrochen.

b) Zincum raspatum[1] von Kahlbaum, mit Alkohol behandelt und getrocknet:

Schütteldauer in Minuten	Nach Einleiten von H_2S
2	deutlich gelb
5	„ „
10	gelb
25	„
37	„
60	schwachgelb
85	fast farblos
Nach 4 Stunden	farblos

Die Gelbfärbungen nehmen graduell ab; im Vergleich zu a) ist hier die Oberfläche bedeutend kleiner und die Amalgamationsdauer daher länger.

[1] Vgl. Schuhmacher II und Jung, Zeitschr. für analyt. Chemie **41**, 461, 1902.

c) Zinkdrehspäne aus reinstem Metall hergestellt (Stangenzink von Kahlbaum); mit alkoholischem Kali kurze Zeit behandelt um Fettspuren vom Abdrehen her zu beseitigen:

Schütteldauer in Minuten	Nach Einleiten von H_2S	Bemerkung
2	deutlich gelb	Auch hier ist die amalgamierende Oberfläche im Vergleich zu a) bedeutend kleiner, die Amalgamation nach 60 Minuten immerhin praktisch vollständig.
5	„ „	
10	„ „	
25	schwach gelblich	
40	sehr schwach gelblich	
60	farblos	
85	„	

Methode.

Die verdünnte Quecksilbersalzlösung (1,0 mg) Hg in 250 ccm wurde nach Ansäuern in einem verschließbaren Scheidetrichter von 500 ccm bezw. in einem Erlenmeyer mit eingeschliffenem Stopfen mit ca. 3 g Zinkstaub versetzt und etwa 10 Minuten geschüttelt.

Von einem erneuten Zusatz von Zinkstaub nach längerer Zeit wurde vorläufig abgesehen. Nach Absitzen wurde durch ein gewöhnliches Chlorcalciumröhrchen (Länge 16 cm, Durchmesser 1,5 cm) unter Absaugen filtriert, in welchem sich eine kleine Porzellansiebplatte befand, auf der ein etwa 5 mm hohes Asbestpolster ziemlich festgestampft war. Nach Waschen und Trocknen mit Äther wurde noch ca. 10 Minuten durch Schwefelsäure getrocknete Luft hindurchgesaugt. Danach wurde die Porzellanplatte vom verengten Röhrenteil aus mittels Glasstäbchens umgestoßen, sodaß bei horizontaler Lage des Röhrchens der später durchgeleitete Gasstrom über dem Asbestpolster und dem Zinkstaub frei durchstreichen konnte. Durch vorsichtiges Klopfen wurde der Asbestkuchen und der Zinkstaub aufgelockert. Der verengte Teil wurde dann über dem Gebläse zu einer dünnen, langen Kapillare ausgezogen, die später beim Abdestillieren des Quecksilbers mit einem Baumwollfaden umwickelt wurde, an dem entlang das auftropfende Kühlwasser floß. Als Wärmeschutz für den Stopfen wurde ein Knäuel Glaswolle in die Röhre gebracht, die dann mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen

wurde. Das Röhrchen wurde in einen besonders konstruierten Destillieröfchen[1] (siehe S. 42) eingelegt; Fig. 2. Mittels einer eisernen Klammer wurde der Ofen an einem Stativ befestigt. Die Erhitzung erfolgte durch einen Bunsenbrenner mit einem 6 cm breiten Schnittbrenneraufsatz. Bei voller Flamme betrug die Maximaltemperatur im Innern 540°. Durch eine Regulierschraube konnten die erforderlichen Temperaturen eingestellt werden. Zwecks bequemer Handhabung war das Thermoelement (Platin, Platiniridium) von einer Glasröhre umkleidet. Als Pyrometer diente ein Instrument von Siemens & Halske, das bis 350° mittels Quecksilberthermometer nachgeprüft war. Zwecks besserer Wärmeisolation wurden über die aus dem Ofen ragenden Glasrohrenden durchbohrte Asbestscheiben (siehe S. 41) geschoben.

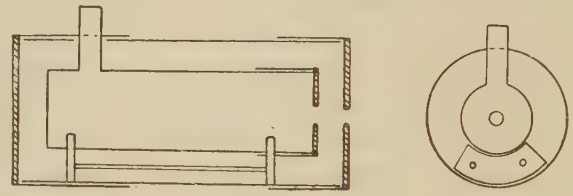


Fig. 2. Destillier-Öfchen.

[1] Das Destillieröfchen bestand aus folgenden Teilen: 1. aus einem äußeren Mantel mit 2 Deckeln, 2. aus einem inneren Einlegerohr mit 1 Deckel, 3. aus einem Auflegegestell. Der Mantel war ein 8,5 cm langes, mittelstarkes Messingrohr von 4,5 cm Durchmesser. Es hatte auf der oberen Seite einen breiten Schlitz für den Tubus des eingeführten Thermoelementes (siehe Fig. 2). Die beiden Öffnungen konnten durch überschiebbare Messingdeckel verschlossen werden, die beide auf der dem Rohrinnern zugekehrten Seite mit Asbestpappe verkleidet waren. Der vordere Deckel, durch den die Kapillare ragte, besaß eine kleine, zentrische Öffnung, der hintere Deckel dagegen eine exzentrische, große, sodaß die Erhitzungsröhre eingeführt werden konnte. Dieser hintere Deckel griff ca. 2,5 cm über und war überdies oben so weit geschlitzt, daß der auf dem inneren Einlegerohr aufgelötete Tubus (Länge 3 cm, Durchmesser 1 cm) zur Aufnahme des Thermoelementes bequem passieren konnte. Durch das innere Einlegerohr sollte in weitgehendem Maße eine gleichmäßige, allseitige Wärmeverteilung erzielt werden. Letzteres (Länge 7,5 cm, Durchmesser 2,3 cm) hatte fast den Durchmesser der Filterröhre, die am hinteren, offnen Ende eingeführt werden konnte, während sie vorn durch einen durchbohrten, mit Asbestpappe verkleideten, überschiebbaren Deckel ragte. Um die Kapillare nicht zu überlasten oder bei Hitze durch das Eigengewicht nicht zu deformieren, ruhte die gläserne Erhitzungsröhre nicht frei in den Deckelöffnungen, sondern das innere Einlegerohr lag auf einem Auflegegestell auf, das aus zwei Kreisringausschnitten aus Messing als Kufen bestand, die durch zwei stärkere Messingdrähte starr verbunden waren.

Nachdem der Ofen zusammengestellt und etwa 20 Minuten lang getrocknetes Kohlendioxyd langsam hindurchgeleitet worden war, (eine Gasblase aller 3 Sekunden) wurde allmählich die Temperatur auf 400° gesteigert und 10 Minuten bei dieser Temperatur erhitzt. Diese Temperatur war gewählt, um möglichst hoch über den Siedepunkt des Quecksilbers zu kommen, anderseits aber, um weit genug unter dem des Zinks (419°)[1] zu bleiben. Darauf wurde die Flamme allmählich verkleinert und erkalten gelassen. Außer den mit bloßem Auge deutlich wahrnehmbaren Quecksilbertröpfchen destillierten bei Verwendung des technischen Zinkstaubes teerartige, gelbe Produkte mit über, die die Kapillare verunreinigten und so für eine Wägung an der Mikrowage völlig unbrauchbar machten. Außerdem aber war neben dem Quecksilber feinkristallinisches Zink mit überdestilliert. Anscheinend ist unter diesen Verhältnissen der Dampfdruck des Zinks bereits so groß, daß schon bei 400° eine Sublimation von Zink eintritt. Das störende Auftreten von teerigen Destillationsprodukten konnte zwar bei Verwendung von reinem Zinkstaub vermieden werden; aber es war selbst bei einer Erniedrigung der Destillationstemperatur auf 370° ein feiner Zinkanflug in der Kapillare neben dem Quecksilber wahrnehmbar. Da direkte Wägung des Quecksilbers beabsichtigt war, wurde von der weiteren Verwendung dieses Amalgamationsmittels abgesehen. Dazu kam noch die Eigenschaft des Zinkstaubs, im Glühkörper stark zusammenzusintern, was befürchten ließ, daß das Quecksilber von der kompakten Masse teilweise zurückgehalten wurde.

Da bei Devardascher Legierung (Cu—Al—Zn) sowohl eine Erniedrigung des Dampfdrucks des Zinks zu erwarten war, wie auch durch Versuche festgestellt wurde, daß ein Schmelzen und Zusammensintern bei den angewandten Temperaturen noch nicht eintrat, wurden weiterhin Versuche mit diesem Amalgamationsmittel angestellt.

2. Devardasche Legierung.

Zunächst wurden einige Zeitversuche über die Wirkungsweise und deren Abhängigkeit von der amalgamierenden Oberfläche vorausgeschickt.

[1] Vgl. Holborn und Henning, Ann. Phys. 4, **35**, 761, 1911.

Wie unter 1. (vgl. S. 30) wurden 250 ccm Sublimatlösung (enthaltend 4,0 mg Quecksilber) bei Zimmertemperatur mit 2,5 g der Legierung geschüttelt, nach den angegebenen Schüttelzeiten durch ein Faltenfilter je 20 ccm abfiltriert, mit 2 Tropfen 2/n Salzsäure angesäuert und durch 30 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Quecksilber geprüft.

Schüttel-dauer in Minuten	Grob, mit Alkohol behandelt	Grob, mit alkoholischem Kali behandelt	Grob und fein, Handelsprodukt, nicht mit Alkohol behandelt	Staubfein, mit Alkohol behandelt
2	braun	bräunlich	bräunlich	farblos
5	hellbraun	„	gelb	„
10	gelb	„	schwachgelb	„
25	„	„	farblos	„
40	schwachgelb	fast farblos	„	„
60	fast farblos	„ „	„	„

Nach diesen Versuchen ist Devardasche Legierung in staubfeiner Verteilung sehr gut geeignet, als Amalgamationsmittel für Quecksilber verwendet zu werden. Es wurden daher quantitative Schüttelversuche wie bei der Ausschüttelung mit Zinkstaub angestellt (vgl. S. 30).

Auch hier war indessen in der Kapillare außer dem Quecksilber ein nicht weiter untersuchtes Nebendestillationsprodukt (wahrscheinlich Zink) als grauer, feinkristalliner Anflug wahrnehmbar, der die direkte Wägung des Kapillarausschnittes an der Mikrowage nicht gestattete. Aus diesem Grunde wurde auf die hier eingeschlagene Bestimmungsmethode unter Anwendung von Devardascher Legierung als Amalgamationsmittel weiterhin verzichtet.

3. Versuche mit Kupfer.

Schon Ludwig (l. c.) wies darauf hin, daß anstelle des Zinks in gleicher Weise Kupfer als Amalgamationsmittel verwendet werden könnte[1]. Die Verwendung von Kupfer hat zunächst

[1] Die Zahl der Autoren, die späterhin Kupfer als Amalgamationsmittel zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in großen Volumen anwandten, ist sehr groß; es seien hier genannt: Ludwig, Zeitschr. für analyt. Chemie **17**, 395, 1878; Müller, Mitteilg. aus der med. Klinik Würzburg, 2. Bd, 375, Wiesbaden 1886; Almén, Zeitschr. für analyt. Chemie **26**, 669, 1887; Wolff und Nega, Zeitschr. für analyt. Chemie **26**, 116, 1887; Hielbig, 1888, vgl.

den Vorteil, daß eine Verflüchtigung dieses Amalgamationsmittels bei den angewandten Temperaturen wohl nicht zu befürchten ist. Ein Versuch nach Ludwigs Angaben bestätigte die Vollständigkeit der Amalgamation:

6,0 mg Sublimat in 500 ccm Wasser (salzsauer) wurden bei 55° mit 5 g feinem Kupferpulver versetzt und $^1/_2$ Minute geschüttelt; darauf wurden je 20 ccm abfiltriert, angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt:

Schütteldauer in Minuten	Beschaffenheit der Destillats
$^1/_2$	deutlich gelb
5	gelblich
10	gelb
60	fast farblos
90	farblos

Kupfer schien demnach als Amalgamationsmittel geeignet, wiewohl im Vergleich zum Zink die Amalgamation länger dauert.

Die Vollständigkeit der Ausfällung wird ebenfalls durch Th. W. Richards und Sidney Kent Singer[1] bestätigt. Diese Arbeit sei hier ausführlicher angeführt, da sie wertvolle Hinweise über den zeitlichen Verlauf und über das Verhalten von Kupfer beim Erhitzen enthält, die für die gesamten Kupferamalgamationsverfahren Bedeutung haben. Nach Richards wird Quecksilber auf eine Kupferdrahtspirale (Durchmesser 1,5 mm) am besten aus einer Mercurinitratlösung niedergeschlagen und nach längerer Zeit event. eine zweite Spirale hinzugefügt. Nach Waschen und Trocknen im Exsikkator wird das Quecksilber bei gelinder Hitze unter Einleiten von Wasserstoff abdestilliert, die Kupferspirale zurückgewogen und aus der Differenz die Quecksilbermenge ermittelt. Nach Richards Angaben werden

Rüdisüle, S. 530; Winternitz, Zeitschr. für analyt. Chemie **28**, 763, 1889; Bondzynski, Zeitschr. für analyt. Chemie **32**, 302, 1893; Malke, Chem.-Ztg. **24**, 861, 1900; Eschbaum, Deutsche Med. Wochenschrift **26**, 52, 1900, C. B., 1902, I, 1134; Höhnel, Pharm. Ztg. **45**, 126, 1900; Bardach, Zeitschr. für analyt. Chemie **40**, 534, 1901; Jänecke, Zeitschr. für analyt. Chemie **43**, 547, 1904; Stich, Pharm. Ztg. **54**, 833, 1909; Glaser und Isenburg, Zeitschr. für analyt. Chemie **50**, 327, 1911; Salkowsky, Zeitschr. für analyt. Chemie **51**, 714, 1912.

[1] Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 300, 1904.

in 2 Stunden bei gegebenen Mengen von 33,2 mg Hg $^{9}/_{10}$ des Metalls niedergeschlagen; die 2stündige Behandlung mit einem zweiten Draht nimmt $^{4}/_{5}$ des verbleibenden Restes, während der erste Draht dieselbe Zeit noch in der Lösung bleibt und wiederum die Hälfte dieses Restes niederschlägt. Bei 2- bezw. 4stündiger Amalgamation beläuft sich der Fehlbetrag auf 0,7 bezw. 0,9 mg Quecksilber, bei 18 Stunden auf 0,1 bezw. 0,2 mg. Während 7 Stunden amalgamiert ein einziger Draht fast alles Quecksilber bis auf 0,6 mg, während die Entfernung dieses letzten Restes mehr als die doppelte Zeit erfordert. Nach S. E. Behr jr. (siehe Richards und Singer) hat amalgamiertes Kupfer augenscheinlich dieselbe Lösungstension wie reines Kupfer; die träge Wirkung des bereits amalgamierten Kupferdrahtes ist einfach dem hindernden Effekt des Quecksilberhäutchens zuzuschreiben („film"), in dem sich das Kupfer vor seiner Ionisation erst lösen muß. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Zeitangaben die Diffusionsgeschwindigkeit des Quecksilber-Ions, namentlich in sehr verdünnten Lösungen, eine wesentliche Rolle spielt. Die Verfasser weisen selbst darauf hin, daß durch Rühren die Amalgamation beschleunigt werden kann. Wiewohl beide Autoren bei diesem Amalgamationsverfahren in analytischem Sinne sehr gute Resultate erhielten, so genügen doch die Ergebnisse mikrochemisch-qualitativen Anforderungen nicht. Außerdem muß man bedenken, daß es sich hier um die Amalgamation aus einer relativ konzentrierten Lösung (15 ccm) handelt. Leider ist von den beiden Autoren nicht die Länge des verwendeten Kupferdrahtes angegeben, sodaß keinerlei Schluß über die Beziehungen zwischen amalgamierender Oberfläche, Volumen und Quecksilberkonzentration gezogen werden kann. Die Oberfläche von 5 g feinem Kupferpulver (siehe S. 34) nur angenähert anzugeben, ist auch schätzungsweise sehr schwierig. Angenommen, sie sei der Zunahme des Volumens proportional (250—500 ccm), wie es bei den praktischen Untersuchungen vorliegt, so macht doch die folgende von Richards und Singer beobachtete Tatsache die Verwendbarkeit von Kupfer als Amalgamationsmittel für den hier eingeschlagenen Weg hinfällig: Kupfer ist bei Erhitzung von viel mehr als über 350° in Spuren flüchtig. Es ist merkwürdig, daß sämtlichen Autoren, die mit diesem Metall als Amalgamationsmittel arbeiteten, diese wichtige

Tatsache entgangen ist, wo doch meist sogar über freier Gebläseflamme das Quecksilber vom Kupfer absublimiert wird. Erklärlich ist dies insofern, als man stets nur das Quecksilberdestillat weiter untersucht, nicht aber das nach dem Absublimieren zurückbleibende Kupfer quantitativ behandelt hat. Die Frage, ob sich amalgamiertes Kupfer im Wasserstoffstrom vielleicht anders beim Erhitzen verhält, als beim Erhitzen in Luft oder Kohlendioxyd, bleibt indessen immer noch offen. Möglicherweise liegen hier die Verhältnisse genau so wie beim Absublimieren des Quecksilbers von Gold, wobei ebenfalls konstatiert worden ist, daß Gold flüchtig ist (vgl. S. 49). Eine direkte Wägung des absublimierten Quecksilbers wäre demnach bei Verwendung von Kupfer als Amalgamationsmittel ebensowenig wie bei Benutzung von Zink möglich gewesen.

4. Gold.

Gold, das von verschiedenen Autoren zur Amalgamation von Quecksilber bei der Bestimmung kleiner Quecksilbermengen verwendet wurde[1], ist hier nicht untersucht worden, weil nach den Angaben von Schuhmacher und Jung[2] die Amalgamation unvollständig sein soll.

5. Aluminium[3].

Aluminiumgries von Kahlbaum; mit alkoholischem Kali behandelt, gewaschen, getrocknet.

Schütteldauer in Minuten	Beschaffenheit des Destillats	Bemerkung
2	bräunlich	Die Flüssigkeit wurde mit der Zeit grautrübe; für die genaue Beurteilung der Endreaktion auf Quecksilber stört diese Eigenfarbe.
5	„	
10	„	
25	schwach bräunlich	
40	„ „	
58	„ graubräunlich	
60	grau	

[1] Vitali, Chem.-Ztg. **20**, 517, 1896; Jolles, Zeitschr. f. analyt. Chemie **35**, 637, 1896; Zeitschr. für analyt. Chemie **39**, 231, 1900; Archiv für exp. Pathol. und Pharm. **44**, 159, 1900; Schuhmacher und Jung, Archiv für exp. Pathol. und Pharm. **42**, 138, 1899.

[2] Schuhmacher und Jung, Zeitschr. für analyt. Chemie **41**, 461, 1902.

[3] C. Reichard, C. B., 1910, II, 418.

6. Magnesium[1].

Magnesiumpulver; mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Wie unter 5 wurde nach den entsprechenden Zeiten geprüft und sogar nach 4 Stunden noch eine Gelbfärbung beobachtet. Als Ergebnis dieser Versuchsreihe ist festzustellen, daß Zn, Devardasche Legierung und Kupfer für die Amalgamation wohl geeignet sind, jedoch nicht gestatten, das überdestillierte Hg direkt zur Wägung zu bringen. Man konnte daran denken, die Amalgamation mit einem dieser Amalgamationsmittel vorzunehmen und mit dem unreinen Destillat nach der Jäneckeschen Methode weiter zu verfahren, um schließlich das Quecksilber mit begrenzter Spannung von dem Begleitmetall zu trennen. Zur Zeit der Ausführung dieser Amalgamationsversuche war indessen die Apparatur für elektrolytische Mikrobestimmungen noch nicht vollendet, wie sie später (v. S. 65) verwandt wurde. Anderseits war nach deren Fertigstellung bereits ein anderes Verfahren ausgearbeitet, bei welchem eine quantitative Abscheidung des Quecksilbers aus großem Volumen sichergestellt war.

Ehe an die elektrolytische Trennung Hg—Cu bezw. Hg—Zn gedacht wurde, lag es nahe, zunächst die direkte Elektrolyse aus einem großen Volumen heraus zu versuchen.

III. Elektroanalytische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen aus großem Volumen[2].

Durch die folgenden Versuche wurde festgestellt, ob sich kleine Quecksilbermengen aus einem verhältnismäßig großen Volumen elektrolytisch auf einer Goldblechkathode quantitativ niederschlagen lassen. Handelte es sich bei den auf S. 56ff. erwähnten elektroanalytischen Quecksilberbestimmungen mit einem Golddraht als Kathode um Mengen von ca. 3,0 mg in einem Volumen von etwa 70 ccm, so sollte hier versucht werden, Mengen von etwa 0,3 mg aus einem Volumen von ca. 500 ccm zu bestimmen.

---

[1] K. Seubert und A. Schmidt, Ann. **267**, 232, 1877; Mouraour, C. B., **130**, 141, 1900.

[2] Über elektroanalytische Abscheidung von Quecksilber vgl. die zusammenfassende Übersicht in Rüdisüle, S. 439ff., ferner 461, 505, 509, 618, 620.

Prinzip: Das Quecksilber sollte elektrolytisch auf Gold niedergeschlagen, von hier in eine Kapillare sublimiert, und dann entweder direkt als Regulus an der Nernstschen Mikrowage gewogen oder nach Auflösung mikroelektroanalytisch bestimmt werden.

1. Apparatur.

Elektrolysiergefäß: Jenaer Becherglas von 500 ccm.

Kathode: Ein Goldblech von ca. 0,17 mm Dicke, 18 cm Länge und 7 cm Höhe. Das Gesamtgewicht betrug ca. 48,5 g. In der Mitte der langen Seite war oben ein 1 mm starker Golddraht angelötet, an dessen Ende die Klemmschraube zwecks Stromzuführung befestigt wurde. Das Goldblech war auf einem Glasgestell befestigt (siehe Fig. 3), das aus Glasstab von mittlerer Stärke hergestellt worden war. Dieser Glaskörper bestand in der Hauptsache aus zwei Glasringen von ca. 5 cm Durchmesser, die durch fünf 10 cm lange Längsstäbchen verbunden waren. Eines dieser Stäbchen war nach oben verlängert (ca. 15 cm) und nach außen rechtwinklig abgebogen. An ihm wurde der Zuführungsdraht aufgewickelt. Gegenüber diesem verlängerten Längsstäbchen befand sich ein um etwa $^1/_2$ cm entferntes Stäbchenpaar, um das die Enden des Goldbleches bei der Befestigung nach innen gebogen wurden. Um die Durchmischung der Flüssigkeit beim Umrühren möglichst weitgehend zu gestalten, saß das Goldblech nicht am Boden auf, sondern auf kleinen Glasansätzen, die ca. $1^1/_2$ cm vom untern Ring entfernt an den Längsstäbchen

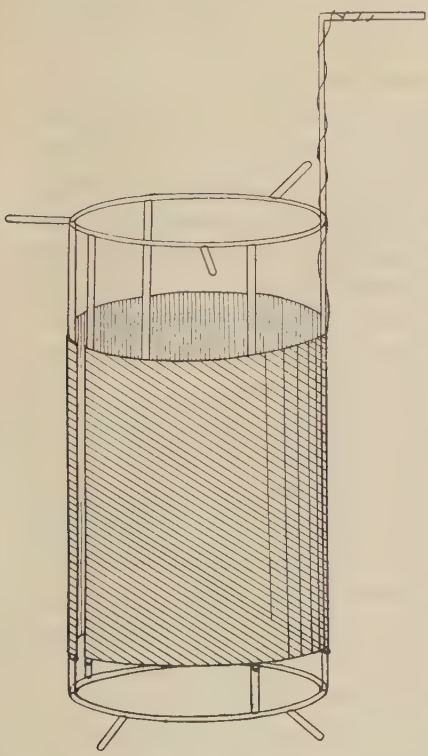


Fig. 3. Halter für Kathodenblech.

angeschmolzen waren. Auf diese Weise konnte die Flüssigkeit auch nach unten ungehindert zirkulieren. Um dem Kathodengestell im Elektrolysiergefäß bei intensiver Rührung Halt zu verleihen, waren am oberen und unteren Ring in verwendeter Stellung nach außen zu 3 strahlenartige, kurze Ansätze angeschmolzen, deren Länge so bemessen war, daß der Glaskörper zwanglos in das Becherglas paßte. Da das Goldblech nur 7 cm hoch war und $1^1/_2$ cm über dem Becherboden auf den Glasansätzen ruhte, das Glasgestell jedoch 10 cm hoch war, so war auch in den oberen Flüssigkeitsschichten für gute Durchmischung gesorgt. Die Anode war eine Platin-Perkinanode, deren Drahtnetz eine Höhe von 4,5 cm, deren Durchmesser 2 cm besaß. Die Perkinanode wurde im Innern des Goldblechringes zentrisch an der Rührvorrichtung befestigt und durch einen Elektromotor in Bewegung gesetzt.

2. Arbeitsmethode.

Das Goldblech wurde schwach halbkreisförmig gebogen, auf einen Asbestteller gesetzt und mit einem Teclubrenner bestrichen, bis die erhitzten Stellen rotglühend waren. Auf diese Weise sollten Quecksilberspuren entfernt werden, die event. auf dem Goldblech vorhanden waren und sich in der an Quecksilberdampf verhältnismäßig reichen Laboratoriumsluft auf der Oberfläche niedergeschlagen hatten. Nach dem Erkalten wurde das Goldblech, wie oben angegeben, auf dem gläsernen Kathodenhalter befestigt, unter Anwendung von Wildlederhandschuhen. Vorsichtshalber wurde außerdem Glasgestell nebst Kathodenblech in eine angewärmte Lösung von alkoholischem Kali getaucht, um Fettspuren zu entfernen, die beim Aufmontieren des Goldbleches darangekommen sein konnten. Darauf wurde die Kathode abgespült und in das Elektrolysiergefäß eingesetzt, das mit einem dachartig geknickten Karton vollständig abgedeckt war. Über die Einzelheiten bei der Elektroanalyse siehe Versuche S. 46.

Nach Beendigung der Elektroanalyse wurde die Elektrolysierflüssigkeit mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, ohne daß der Strom unterbrochen wurde. Das Elektrodengestell wurde herausgenommen, und das Goldblech mit Wasser,

Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und dann mittels einer Pinzette unter Vermeidung jeder manuellen Berührung von dem Glaskörper abgewickelt und dergestalt zusammengerollt (Zuführungsdraht nach innen gebogen), daß das Goldblechröllchen in ein Erhitzungsrohr paßte; letzteres bestand aus dünnwandigem, schwer schmelzbarem Glase und hatte die Form eines gewöhnlichen geraden Chlorcalciumtrockenröhrchens, dessen Körper 17 cm lang und dessen Durchmesser 22 mm betrug. Das Ansatzrohr war ca. 8 cm lang bei einem Durchmesser von ca. 5 mm. Vor dem Einführen des amalgamierten und getrockneten Goldbleches wurde das Ansatzröhrchen zu einer geraden Knotenkapillare mit 4 Knoten ausgezogen, die ungefähr 2 cm voneinander entfernt waren. Nach Einführen des Goldbleches wurde oben ein Knäuel Glaswolle hineingebracht, der wärmeisolierend zwischen dem erhitzten Inneren und dem am offnen Rande befindlichen Gummistopfen wirken sollte.

Das in dieser Weise beschickte Rohr wurde in den Erhitzungsapparat eingeführt. Letzterer war dem auf S. 32 beschriebenen sehr ähnlich, bestand jedoch aus einem längeren Erhitzungsrohr aus Messing (Länge 11 cm, Durchmesser 4,5 cm); das innere Auflagegestell war dasselbe wie das auf S. 32 beschriebene. Das Erhitzungsrohr wurde vorn und hinten mit den entsprechend durchbohrten, innen mit Asbest ausgekleideten Deckeln verschlossen und mittels einer eisernen Klemme an einem Stativ in wenig nach der Kapillare zu geneigter Lage befestigt (vgl. später).

Über die beiden aus dem Erhitzungskörper ragenden Glasrohrenden wurden dann je 2 durchbohrte Asbestschirme (10 qcm) zwecks Wärmeschutzes geschoben. Auf die Einführung eines Thermoelementes wurde hier verzichtet, da das Quecksilber unbedenklich mit der hier erreichbaren Maximaltemperatur absublimiert werden konnte (540°). Das weite Rohrende wurde alsdann mit einem gutsitzenden, durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen untere Fläche durch eine Asbestdoppelscheibe gegen das heiße Innere geschützt war. Von hier aus erfolgte die Zuführung von Kohlendioxyd. Danach wurde die Knotenkapillare unmittelbar vor dem Asbestschirm mittels Mikrobrenners um ca. 60° nach unten gebogen, das äußerste Ende

auf dieselbe Weise nach oben (siehe Fig. 4), um ein Zurücktreten des Kühlwassers in die Kapillare zu vermeiden.

Von einer Umbiegungsstelle der Kapillare bis zur anderen wurde ein schmaler Leinwandstreifen gewickelt, an dem das oben auftropfende Kühlwasser entlang floß. Ist der ganze Erhitzungsapparat nicht von vornherein schräg nach der Seite der Kapillare zu befestigt, so kommt es häufig vor, daß das Kühlwasser in den Erhitzungskörper eindringt und hier die Röhre zersprengt. Das durch den durchbohrten Stopfen eingeleitete Kohlendioxyd wurde in einem Kippschen Apparat hergestellt, zunächst durch eine mit Hydrokarbonatlösung und dann durch eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche geleitet. Erfolgte das

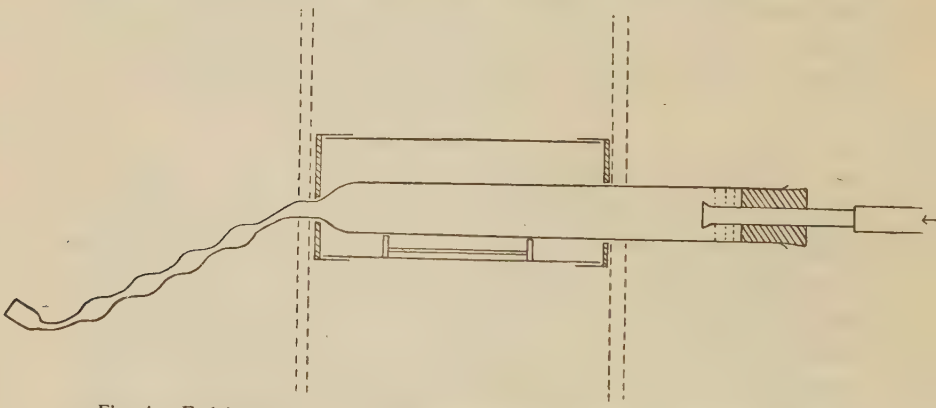


Fig. 4. Erhitzungsrohr mit Knotenkapillare im Destillier-Ofen.

Einleiten von Kohlendioxyd zur Verdrängung der Luft im Rohre anfänglich rasch, so wurde später, noch vor dem Erhitzen mittels zweier Regulierschrauben die Gaszufuhr so geregelt, daß alle 2—3 Sekunden ein Gasbläschen die Waschflasche verließ. In die nach oben gerichtete Endbiegung der Kapillare wurde ein kleiner Wassertropfen eingeführt, der durch das eingeleitete Kohlendioxyd regelmäßig nach außen gestoßen, aber zufolge Kapillarwirkung stets wieder zurückgezogen wurde; dieses Wasserpfröpfchen diente als Gaszähler, nach dem die Geschwindigkeit des zuströmenden Gases genau reguliert werden konnte. Nach ca. $^1/_2$ stündigem Durchleiten von Kohlendioxyd wurde die Wasserkühlung in Tätigkeit gesetzt und mit kleinem Brenner (vgl. S. 32)

zunächst vorsichtig angeheitzt, die Flamme allmählich vergrößert, sodaß nach etwa $^1/_2$ Stunde der Brenner zu voller Flammenstärke aufgedreht war. Nach weiteren 20 Minuten wurde, unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd, die Flamme allmählich verkleinert, schließlich abgedreht und die Apparatur erkalten lassen, was nach etwa $^1/_2$ Stunde der Fall war. Beim Entfernen der Asbestschirme und der Rohrdeckel ist größte Vorsicht anzuwenden, um die Kapillare nicht abzubrechen. Nach Entfernung des Stopfens und der Glaswolle unter Vermeidung aller heftigen Erschütterungen wurde die Goldelektrode mittels Pinzette herausgezogen und bis zum nächsten Versuch im Exsikkator aufbewahrt. Die Quecksilberkügelchen saßen meist noch vor dem ersten Knoten und waren mit der Lupe oder unter einem schwachen Mikroskop bei Mengen von 0,3 mg recht gut erkennbar. Wassertröpfchen, die sich trotz sorgfältigen Trocknens stets auf der Oberfläche des Goldbleches kondensierten und beim Erhitzen mit überdestillierten, setzten sich weiter vorn ab.

Der weitere Verlauf der quantitativen Bestimmung war folgendermaßen geplant:

Entweder sollte das Quecksilber gelöst, mikroelektroanalytisch bestimmt und an der Mikrowage gewogen werden, oder der Quecksilberregulus sollte als solcher an einer Nernstschen Mikrowage gewogen werden. Bei den Auflösungsversuchen der fein verteilten Quecksilbertröpfchen machten sich große Schwierigkeiten geltend.

a) Das Erhitzungsrohr wurde verkehrt schräg nach unten an einem Stativ befestigt, sodaß die Endbiegung der Knotenkapillare fast senkrecht nach unten zeigte und in ein Wägeglas von 10 ccm mündete; letzteres diente als Elektrolysiergefäß (vgl. S. 56). Von oben her wurde mittels Pipette wenig konz. Salpetersäure ($d = 1{,}3$) hinzugegeben, deren Wirkung noch durch einen Mikrobrenner erhöht wurde, nachdem sich der obere Teil der Kapillare — diese abschließend — mit Säure gefüllt hatte. Die Säure saugt sich bei genügender Schrägstellung der Kapillare von selbst langsam hindurch. Unter vorsichtigem Blasen am anderen Ende des Erhitzungsrohres tropfte die Säure in das Wägeglas. Die Kapillare wurde dann mit wenig warmem Wasser nachgespült und unter dem Mikroskop untersucht, ob alles Quecksilber daraus entfernt worden war. Es wurde beobachtet, daß das Quecksilber

bei Anwendung von Salpetersäure nur teilweise in Lösung ging, während feiner, metallischer Quecksilberstaub ungelöst auf der Säure schwamm oder am Boden des Gefäßes lag. Auch durch stundenlanges Elektrolysieren (vgl. S. 65f.) waren diese Kügelchen nicht in Lösung zu bringen.

b) Darauf wurde versucht, in einem Platintiegel als Anode mäßig große Quecksilberkügelchen während der Elektrolyse anodisch in salpetersaurer Lösung zu lösen. Zufolge unvollkommener Berührung des Platins mit dem Quecksilber, das überdies durch die Rührbewegung meist in der Schwebe gehalten wurde, war auch nach 6stündigem Elektrolysieren der Regulus noch nicht verschwunden.

c) Es wurde nun versucht, das Quecksilber mittels konzentrierter, warmer Salzsäure aus der Kapillare herauszuspülen, wie unter a) und zu einem großen Regulus zu akkumulieren, um es dann direkt zur Wägung zu bringen. Nach Raaschou[1] soll metallisches Quecksilber in konz. Salzsäure nicht löslich sein[2] und außerdem beim Erwärmen zufolge Änderung der Oberflächenspannung in fein verteiltem Zustande die Tendenz haben, sich zu größeren Tropfen zu aggregieren. Als Vorlage diente zunächst eine schwarz glasierte Porzellanschale, um obenaufschwimmende feine Quecksilberkügelchen besser erkennen zu können. Auch hier wurde die Beobachtung gemacht, daß sich zwar das Quecksilber zu größeren Tropfen akkumulieren läßt, aber dennoch feiner grauer Staub auf der Säure schwimmt, der sich nicht an einem amalgamierten Golddraht aufnehmen läßt.

Fig. 5. Halbe Knotenkapillare.

d) Schließlich wurde die Kapillare dicht hinter dem Erhitzungsrohr abgesprengt und in der Mitte mittels feiner Gebläsespitze an einer Stelle auseinandergezogen, wo mit Sicherheit unter dem Mikroskop kein Quecksilber mehr wahrzunehmen war, sodaß nunmehr 2 Knotenkapillaren von vorstehender Gestalt vorlagen (Fig. 5). Nach Raaschou wurde alsdann in dem offnen Teil ein Tropfen konz. Salzsäure zugegeben, der natürlicher Weise infolge des Luftwiderstandes nicht in die Kapillare einfließen konnte. In

[1] Raaschou, Zeitschr. für analyt. Chemie **49**, 177, 1910.
[2] Vgl. dagegen W. Nernst, Ber. **30**, 1560, 1897.

der Zentrifuge wurde dieser Säuretropfen nach unten geschleudert, nachdem die Kapillaren in dem durchbohrten Korkstopfen eines kleinen Präparatenglases befestigt waren, das mit heißem Wasser gefüllt war. Nach ca. 5 Minuten wurden die Röhrchen herausgenommen, ein Tropfen Alkohol hinzugegeben, und in Wasser von 80—90° getaucht. Das grauschwarze Quecksilberpulver, das in den engen, zugeschmolzenen Teil der Kapillare zentrifugiert worden ist, akkumuliert sich auf diese Weise unter Schütteln und Klopfen meist zu einigen blanken Kugeln, die man eventl. durch wiederholtes Zentrifugieren zu einem einzigen Regulus vereinigen kann. Die untere Hälfte der Kapillare, die zur Sicherheit stets in gleicher Weise behandelt worden war, war in allen Fällen quecksilberfrei, sodaß sie nach dem Zentrifugieren für die weitere Bestimmung nicht mehr in Betracht kam. Die obere Hälfte, in der sich der Quecksilberregulus befand, wurde an einer geeigneten Stelle abgeschnitten, sodaß ein mit Salzsäure gefüllter Glaskonus von etwa 1 cm Länge übrig blieb, in dessen Spitze sich das Quecksilber befand. Zwecks besserer Handhabung wurde dieser Glaskonus auf einem Stück Siegellack oder Wachs befestigt. Es sei hier erwähnt, daß das Akkumulieren des Quecksilberpulvers nicht immer glatt vonstatten ging, was jedoch für die weitere Bestimmung keine Rolle spielte. Mittels eines tarierten, an der Spitze amalgamierten Golddrahtes von 0,2 mm Stärke (Länge ca. 2 cm) wurden die Quecksilbertropfen aufgesammelt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und an der Mikrowage gewogen, nachdem unter dem Mikroskop festgestellt worden war, daß sich im Glaskonus kein Quecksilber mehr befand.

3. Versuche.

Im Verlauf der zahlreichen Versuche, die infolge eintretender Zufälligkeiten nicht bis zu Ende geführt werden konnten (Platzen der Röhre infolge Rücktrittes von Kühlwasser, Zerbrechen der Kapillare beim Abmontieren usw.) war die nötige Übung erlangt worden, die diese subtile Methode verlangt[1]. Das auf der Elektrode

[1] Gleich zu Anfang lehrte einer der Versuche, bei dem mehr Quecksilber gefunden wurde als von vornherein gegeben war, daß es unumgänglich nötig ist, das Elektrolysiergefäß oben sorgfältig abzudecken, da aus dem Quecksilberkontakt des Köhlerschen Elektrolysierstativs zweifellos Quecksilber-

niedergeschlagene Quecksilber saß unregelmäßig in kleineren oder größeren Flecken verteilt auf der Innen- und Außenseite der Kathode.

Von den zahlreichen Versuchen seien hier nur 3 mitgeteilt; bei allen betrug das Volumen 500 ccm; Zusatz von 1 ccm Salpetersäure (d = 1,2), der Gehalt der Mercurinitratlösung war wiederholt bestimmt worden.

	Amp.	Dauer	Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg	Fehler
1	0,3	20 Stunden	0,400	0,157	— 0,243 mg Hg
2	0,3	18 „	0,400	0,093	— 0,307 „ „
3	0,3	16 „	0,400	0,186	— 0,214 „ „

Bei einem früheren Versuch, bei dem 2 Stunden lang geschüttelte Calomellösung unter gleichen Bedingungen elektrolysiert worden war, war nach dem Absublimieren überhaupt kein Quecksilber in der Kapillare mikroskopisch bemerkbar.

Wenngleich diese Resultate wenig Erfolg versprachen, so wurde doch festzustellen versucht, wo der Fehler dieser Methode liegen konnte. Als Fehlerquellen konnten die folgenden Tatsachen in Betracht kommen:

Die angewandten Zeiten waren möglicherweise unter den gewählten Bedingungen für die elektrolytische Abscheidung nicht ausreichend bezw. war vielleicht in endlicher Zeit eine quantitative Abscheidung überhaupt nicht zu erzielen. Die Prüfung dieser Frage entzog sich infolge nicht ausreichender Empfindlichkeit der H_2S-Reaktion einerseits (Genauigkeit bei den gegebenen Hg-Mengen ca. $10\,\%$) und der Nichtanwendbarkeit der empfindlicheren Diphenylkarbazid-Reaktion (vgl. S. 59) andererseits der Kontrolle. Weiterhin konnte der Fehler bei der Destillation des Quecksilbers in die Bestimmung hereingekommen sein. Das Quecksilber war bei der Elektrolyse auf einer sehr

tröpfchen beim Rotieren herausgeschleudert worden waren und in das Elektrolysiergefäß gelangten. Vielleicht ist dieser Hinweis auch für andere elektrolytische Bestimmungen nicht wertlos. Diese Wahrnehmung macht natürlich die bisher ermittelten Resultate illusorisch, und es wurde daher alles Quecksilber aus dem Kontakt des Rührstativs entfernt und der Platinstift in der Kontaktbohrung lose schleifen gelassen, event. nach Zusatz eines Tropfens Elektrolytlösung, z. B. KCl.

großen Goldoberfläche verteilt und hatte so Gelegenheit, mit dem Golde eine äußerst verdünnte feste Lösung zu bilden, so daß vielleicht die angewandten Destillationstemperaturen nicht hoch genug waren, um eine quantitative Zerlegung in die beiden Komponenten herbeizuführen. Um diese Annahme zu prüfen, wurden einige Versuche über das Verhalten von amalgamiertem Golddraht beim Erhitzen angestellt (vgl. S. 48).

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die große Verdünnung des überdestillierenden Quecksilberdampfes in dem Kohlendioxydstrome eine Unvollständigkeit der Kondensation namentlich infolge des bei der Kondensationstemperatur schon merklichen Dampfdrucks von Quecksilber[1] bedingen und somit zur Erklärung des Fehlbetrages mit herangezogen werden könnte. Erinnert sei nur an die Tatsache, daß mit Luft sehr verdünntes Bromwasserstoffgas im Geißlerschen Kaliapparat ebenfalls nur unvollständig absorbiert wird[2].

4. Verhalten von amalgamiertem Golddraht beim Erhitzen.

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Versuche sind teilweise erst später angestellt worden. Sie sollen gleichwohl hier schon vorausgenommen werden, weil sie zur Erklärung der obigen Fehlbeträge herangezogen werden können.

Bei Gelegenheit der Hg-Bestimmungen in Gegenwart von Aluminium (siehe S. 57) war versucht worden, das Quecksilber von der Elektrode durch Einsenken in einen mit Teclubrenner erhitzten, schräg gestellten Porzellantiegel abzudestillieren (mittels Thermoelementes wurde eine Temperatur von 500° gemessen). Schon die gewöhnliche chemische Wage zeigte bei der Rückwägung eine Vergrößerung der Ausgangstara, also unvollständiges Absublimieren an. Hingegen wurde bei Mengen von ca. 3,0 mg Hg und einer Elektrodentara von ca. 5,4 g (siehe S. 56ff.) mit der gewöhnlichen chemischen Wage die Ausgangstara innerhalb der Wägefehler wieder erreicht, wenn die Elektrode unter Drehen vorsichtig durch die offne Flamme eines Teclubrenners gezogen wurde, sodaß der Golddraht bis zu heller Rotglut kam.

[1] Vgl. E. W. Morley, Zeitschr. für phys. Chemie **49**, 95, 1904: Über den Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur.

[2] Vgl. Andrich, Diss. Leipzig, 1914.

Die folgenden Versuche sollten dazu dienen, mit verfeinerten Hilfsmitteln nachzuprüfen, inwieweit sich Quecksilber bei heller Rotglut bezw. bei noch weiterer Temperatursteigerung von einer Goldoberfläche entfernen läßt. An Stelle der chemischen Wage wurde eine empfindlichere mit Fernrohrablesung verwendet, die eine Genauigkeit von $\pm 0{,}02$ mg gestattete.

Versuch 1.

Ein Golddraht von ca. 0,4 mm Dicke und ca. 40 cm Länge wurde durch Einsenken in eine saure Mercuronitratlösung amalgamiert; die Amalgamation wurde durch Berührung mit einem unedleren Metall (Cu, Zn) ausgelöst. In diesem Falle handelt es sich augenscheinlich um das kurzgeschlossene galvanische Element Zn-Quecksilbersalzlösung-Gold, bei welchem Zink auf Kosten von Quecksilber in Lösung geht. Bei Versuch 2—5 wurde elektrolytisch amalgamiert.

Der amalgamierte Golddraht wurde in der offenen Flamme eines Teclubrenners vorsichtig bis zur hellen Rotglut erhitzt und im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Gewicht des Drahtes vor Amalgamieren	0,96192 g
„ „ „ nach „ und Waschen mit Alkohol und Äther	0,96560 g
Hg-Menge	0,00368 g
Unmittelbar nach der zweiten Wägung wurde das Quecksilber auf die oben angegebene Weise vertrieben und der Draht nach Aufbewahren im Exsikkator neu tariert	0,96191 g

Der Golddraht erlangte demnach praktisch sein Gewicht wieder, wodurch gezeigt wurde, daß oberflächlich amalgamiertes Quecksilber auf die angegebene Erhitzungsart entfernt werden kann.

Versuch 2.

Auf einem Golddraht von ca. 1,2 g Gewicht (Länge ca. 40 cm, Stärke 0,45 mm) wurden bei 2,5 Ampère und 4,5 Volt ca. 20 mg Quecksilber aus einer Mercurinitratlösung niedergeschlagen und ca. 48 Stunden lang elektrolysiert (Kathode vgl. S. 56). Der Draht war bereits innerhalb weniger Sekunden völlig weiß. Die nieder-

geschlagene Menge betrug 22,0 mg Quecksilber. Wie auf S. 57 angegeben, wurde die Elektrode auf ihrem gläsernen Gestell durch die offne Flamme eines Teclubrenners gezogen und bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Das Gold erlangte jetzt seine gelbe Farbe nicht wieder, sondern hatte ein schwach graugelbes Aussehen. Um das Glasgestell beim Erhitzen nicht zu gefährden, wurde der Draht, der jetzt ein Gewicht von 1,20295 g zeigte, abgewickelt und 10 Minuten über dem Gebläse in einem von einer Schamottemuffel umkleideten Rose-Tiegel scharf erhitzt, wobei der Schmelzpunkt des Goldes nicht erreicht wurde. Das Gold hatte seine matte, gelbe Farbe wiedererlangt.

Nach Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure gewogen, ergab sich das Gewicht zu 1,20273 g; der Draht hatte also rund um 0,2 mg abgenommen. Das Quecksilber war demnach durch das erstmalige Erhitzen nicht völlig entfernt worden. Danach wurde der Draht abermals, wie oben angegeben, 10 Minuten über dem Gebläse erhitzt und gewogen: 1,20273 g. Nach abermaligem Glühen 1,20275 g. Das Gewicht ist demnach konstant geblieben.

Der folgende Versuch ist unter genauer Ermittlung der ursprünglichen Tara des Golddrahtes angestellt und enthält als neue Variable eine kürzere Elektrolysierdauer.

Versuch 3.

Wie unter 2 wurde hier eine gewisse Menge Quecksilber auf einem Golddraht elektrolytisch niedergeschlagen, jedoch nur 2 Stunden elektolysiert.

Gewicht vor der Elektrolyse	1,20274 g
„ nach „ „	1,20439 g
„ „ 10 Minuten Erhitzen im Rose-Tiegel	1,20269 g
„ „ 10 „ „ „ „ „	1,20269 g

Der Draht zeigt also nach dem zweitmaligen Erhitzen keine Gewichtsabnahme mehr, wohingegen dieser Wert im Vergleich mit der Anfangstara außerhalb der Wägefehler liegt und dermaßen abweicht, daß an einen Verlust an Gold gedacht werden muß[1].

Um den Verlust von Gold beim Abdestillieren einwandfrei festzustellen, wurde

[1] Vgl. Biewend, Zeitschr. für analyt. Chemie **45**, 453, 1906.

Versuch 4

angestellt, bei welchem die ursprüngliche Tara durch mehrfache Wägung genau ermittelt und die Hg-Menge etwa zehnmal so groß bemessen wurde.

Wie unter 2 wurden ca. 0,02 g Quecksilber unter Zusatz von 10 Tropfen konz. Salpetersäure bei 0,5 Ampère 15 Minuten elektrolysiert. Der Draht hatte seine Biegsamkeit völlig eingebüßt und ist brüchig geworden.

Gewicht vor Elektrolyse nach 10 Minuten Glühen .	0,81712 g
„ nach weiteren 10 Minuten Glühen	0,81712 g
„ „ „ 10 „ „	0,81713 g
„ „ Elektrolyse	0,83394 g
„ „ 10 Minuten Glühen	0,81697 g
„ „ weiteren 10 Minuten Glühen	0,81699 g

Der Golddraht hat also abermals abgenommen, und zwar um ca. 0,18 mg, ein Verlust, der ca. das Fünffache des maximalen Wägefehlers beträgt.

Zur Ergänzung dieser Beobachtung sei hinzugefügt, daß sich in dem zum Glühen vielfach verwendeten Rose-Tiegel ein schwach gelber Anflug ausbildete.

Aus den obigen Versuchen geht hervor, daß für Quecksilberbestimmungen auf Golddraht zunächst nur die ursprüngliche Tara als zuverlässig zugrunde gelegt werden kann (vgl. S. 54), da bei gelindem Glühen das Absublimieren nicht unter allen Umständen vollständig ist (siehe S. 49) und bei starkem Glühen gleichzeitig ein Verlust an Gold eintritt.

IV. Adsorptionsfällung nach Reduktion mittels voluminöser Niederschläge.

Die Elektrolyse aus einem großen Volumen war erfolglos verlaufen. Hingegen war zu hoffen, daß die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers nach Gewinnung eines Konzentrates zum Ziele führen würde, wobei der Elektrolyse nur die Aufgabe zufallen sollte, die Trennung vom Konzentrationsmittel zu bewirken. Für die Wahl des letzteren war daher außer der Voll-

ständigkeit der Ausfällung vor allem der Gesichtspunkt maßgebend, daß die elektrolytische Trennung des Quecksilbers ohne Schwierigkeit erfolgen konnte.

F. Glaser und A. Isenburg[1] geben ein Verfahren zur Quecksilberbestimmung im Harn an, dessen Prinzip darin besteht, den Quecksilberniederschlag auf Aluminiumhydroxyd niederzuschlagen. Die Verfasser, die dieses Verfahren zunächst nur qualitativ erprobt haben, weisen auf einen möglichen quantitativen Ausbau der Methode hin. Zur Abscheidung des Quecksilbers aus großem Volumen benutzten die Verfasser den Quecksilber-Ammoniak-Komplex (vgl. S. 12), dessen Schwerlöslichkeit aus den Empfindlichkeitsangaben S. 13 ersichtlich ist. Bei den vorliegenden Versuchen wurde der Ausfällung als Metall durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels der Vorzug gegeben. Als okkludierende bezw. adsorbierende Niederschläge wurden Eiweißverbindungen und einige anorganische Hydroxyde in Aussicht genommen.

1. Versuche mit Eiweißverbindungen.

Nach Bardach[2] haben Eiweißverbindungen die Eigenschaft, Quecksilbersalze bezw. fein verteiltes metallisches Quecksilber zu adsorbieren bezw. Quecksilberalbuminate zu bilden. Durch Eiweißverbindungen würde es vielleicht möglich sein, Quecksilber aus einem großen Volumen konzentrierend zu fällen. Bei der qualitativen Bestimmung und näherungsweisen Schätzung des Quecksilbergehaltes im pathologischen Harn ist diese Methode schon angewandt worden (bis 0,1 mg/L), weil das Auflösen von festem Albumin aus Eiern im Harn leichter vor sich geht. Wie Versuche ergaben, läßt sich ca. 1 g Eiweiß (Präparat von Kahlbaum) glatt in 500 ccm Harn in Lösung bringen. Ähnlich verhielt sich Fleischbrühe aus Pferdefleisch. In reinem Wasser hingegen bereitete die Auflösung von festem Eiweiß Schwierigkeiten, sodaß selbst bei vorsichtigem Eintragen ganz kleiner Portionen unter beständigem Umschütteln keine klare Lösung zu erzielen war. Dies wäre jedoch für die spätere Koagulation in bezug auf die

[1] Chem.-Ztg. **33**, 1258, 1909.

[2] Bardach, Zeitschr. für analyt. Chemie **40**, 534, 1901; Malkes, Chem.-Ztg. **24**, 816, 1900.

Verwendbarkeit für die Ausfällung von Quecksilber durch Eiweiß aus stark verdünnten Lösungen kein Hindernis. Dagegen ging auch die Koagulation aus rein anorganischen Verbindungen nicht glatt von statten, während sie aus Harn nach Zusatz von Essigsäure und Erwärmen im Wasserbad keine Schwierigkeiten bietet. Hier ballt sich das Eiweiß in gut filtrierbaren Flocken zusammen, während das bei rein wässrigen Lösungen nicht der Fall ist. Selbstverständlich wird beim Harn die Flockenbildung durch vorhandene Phosphate begünstigt. Der Zusatz von Natriummetaphosphat zur wässrigen Lösung hatte jedoch nicht den erwünschten Erfolg. Frisches Hühnereiweiß zeigte bei Koagulationsversuchen in rein anorganischer Lösung ähnliche Erscheinungen, während es sich aus Harn bezw. Fleischbrühe durch Zusatz von Essigsäure unter schwachem Erwärmen mühelos koagulieren ließ.

Daß das koagulierte Eiweiß metallisch feinverteiltes Quecksilber adsorbiert, wurde experimentell festgestellt. Trotzdem wurde aus den oben genannten Gründen dieser Weg nicht eingeschlagen. Die Frage, inwieweit jene Fällung quantitativ verwendbar ist, muß offen gelassen werden.

2. Versuche mit anorganischen Hydroxyden.

Für die Verwendung von anorganischen Hydroxyden wie $Mg(OH)_2$ und $Al(OH)_3$[1] schien von vornherein zu sprechen, daß die Ausfällung bei Zimmertemperatur geschehen konnte und Schwierigkeiten bei der elektrolytischen Trennung Hg—Mg bezw. Hg—Al kaum zu befürchten waren, während bekanntlich organische Komplexe der Elektrolyse bisweilen Schwierigkeiten entgegenstellen.

a) $Mg(OH)_2$.

Verwandt wurde ein reines Präparat von Magnesiumsulfat, das zweimal umkristallisiert worden war.

Verfahren: 100 ccm enthaltend 6,88 mg Hg als Mercuronitrat wurden mit 3 ccm 2/n Kalilauge und 4 ccm kaltgesättigter Hydroxylaminsulfatlösung versetzt[2]; nach $^1/_2$ stündigem Stehen

[1] Biltz, Ber. der Deutsch. chem. Ges. **37**, 3138, 1904.

[2] Vgl. Gutbier, Zeitschr. für anorg. Chemie **32**, 353, 1902; Lossen, Ann. **148**, 338; Jannasch und Alfers, Ber. **31**, 2381, 1898.

in einem hohen Becherglase wurden ca. 1,5 g Magnesiumsulfat, gelöst in 10 ccm Wasser, hinzugegeben. Das Gesamtvolumen betrug also 117 ccm. Die Flüssigkeit wurde wiederholt umgeschüttelt und 48 Stunden stehengelassen. Darauf wurde dekantierend quantitativ abfiltriert und je 20 ccm des Filtrates mit 1 ccm Essigsäure angesäuert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Quecksilber geprüft. Die Lösung blieb auch nach längerem Stehen völlig klar, die Reduktion durch Hydroxylamin in Gegenwart von $Mg^{\cdot\cdot}$ in alkalischer Lösung war also soweit vollständig, daß die gelöst bleibende Hg-Menge nicht mehr mit H_2S nachgewiesen werden konnte. Das Filtrat war jedoch nicht optisch leer, sodaß die Möglichkeit bestand, daß fein verteiltes, reduziertes Quecksilber vom $Mg(OH)_2$ nicht adsorbiert worden und mit durch das Filter gegangen war. Daher wurden 20 ccm des Filtrates mit 3 ccm Königswasser versetzt und kurze Zeit aufgekocht, mit 10 ccm frisch bereiteter 2/n Natriumazetatlösung abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es trat keine Sulfidfällung ein, auch war nach längerem Stehen im geschlossenen Gefäß keine Gelbfärbung zu bemerken.

In dieser Hinsicht stand also der Konzentrationsfällung von Quecksilber durch $Mg(OH)_2$ nichts im Wege, wenn sich nicht späterhin beim Filtrieren und Auflösen[1] größerer Niederschlagsmengen, vor allem aber bei der elektrolytischen Abtrennung des Quecksilbers Schwierigkeiten eingestellt hätten. Die relativ beträchtlichen Mengen von Mg-Salzen schieden sich während der Elektrolyse teilweise als basisches Salz aus und störten so deren weiteren Verlauf.

b) $Al(OH)_3$

Verwandt wurde ein reines Aluminiumsulfat (mit Garantieschein von Kahlbaum). Der Versuch wurde wie bei $Mg(OH)_2$ in folgender Weise angestellt: 100 ccm, enthaltend 6,88 mg Quecksilber (als Mercuronitrat) wurden mit 3 ccm frisch destilliertem konzentriertem Ammoniak und 4 ccm einer kaltgesättigten Hydroxylaminsulfatlösung versetzt und nach 30 Minuten mit 1 g Aluminiumsulfat in 10 ccm Wasser. Das Gesamtvolumen

[1] Die Auflösungsversuche waren analog denen mit $Al(OH)_3$ angestellt worden, vgl. S. 52.

betrug 117 ccm. Wie unter a) wurde der Niederschlag unter häufigem Umrühren 48 Stunden stehen gelassen. Nach dekantierendem Filtrieren wurden je 20 ccm mit 1 ccm 2/n Essigsäure angesäuert und mittels Schwefelwasserstoff auf Quecksilber geprüft, ob die Reduktion in Gegenwart von $Al^{\cdots}$ vollständig verlaufen war. Es war mittels H_2S kein Quecksilber mehr in der Lösung nachzuweisen. Auch hier war daran zu denken, daß fein verteiltes metallisches Quecksilber mit durchs Filter gegangen war. Wie unter a) wurde das Filtrat nach Behandlung mit Königswasser und Abstumpfen mit Na-Azetat nochmals mit H_2S nachgeprüft. In dieser Lösung war kein Quecksilber nachzuweisen, sodaß demnach eine quantitative Adsorption wahrscheinlich gemacht wurde.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob sich Aluminium bei kleineren Mengen Quecksilber in noch größerem Volumen gleichfalls verwenden läßt.

Es wurden je 500 ccm Lösung, die 3,7 mg Quecksilber enthielten, mit 10 ccm Ammoniak, 10 ccm kaltgesättigter Hydroxylaminsulfatlösung, und nach 60 Minuten mit 2 g Aluminiumsulfat (letzteres in wenig Wasser gelöst) langsam und unter Umrühren versetzt, danach wurde wiederholt umgerührt und 2 Tage stehen gelassen. Der Niederschlag hatte sich in dieser Zeit sehr gut abgesetzt. Wiewohl man weitgehend dekantieren konnte, so machte doch das Abfiltrieren[1] einige Schwierigkeiten.

Bei den folgenden Versuchen wurden teils Faltenfilter teils glatte Filter (und zwar ohne Absaugen mittels Wasserstrahlpumpe) verwendet.

Der voluminöse Niederschlag wurde dann mit wenig heißem Wasser auf dem Filter ausgewaschen. Auch dieses Filtrat ergab mit H_2S keine Reaktion.

[1] Absaugen unter Anwendung eines Platinkonus ist nicht zu empfehlen, da der Niederschlag leicht mit durchgerissen wird. Gooch-Tiegel und Wittsche Filterscheibe verstopfen sich bei der Anwendung der Wasserstrahlpumpe in kurzer Zeit derart, daß die Filtration außerordentlich zeitraubend wird. Am besten bewähren sich einfache Faltenfilter. Zugefügte Papierschnitzel im Niederschlag bieten keinerlei Vorteil. Verhältnismäßig rasch geht die Filtration bei Zusatz von wenig Magnesiumoxyd vor sich, das entweder zu der den Niederschlag enthaltenden Lösung oder auf den Boden des Filters gegeben wird.

Auflösungsversuch.

Es handelte sich nun darum, festzustellen, wie sich die quecksilberhaltigen Aluminiumhydroxydniederschläge beim Auflösen verhalten. Da Salzsäure möglicherweise unter teilweiser Bildung von Calomel reagieren und die Auflösung erschweren konnte, wurde von vornherein von ihrer Verwendung abgesehen. Auch wäre bei der Elektrolyse durch anodische Auflösung und Abscheidung auf der Golddraht-Kathode Platin mit dem Quecksilber zur Wägung gekommen und so ein Fehler zu befürchten gewesen. Es wurde daher ausschließlich mit Salpetersäure gearbeitet.

Verdünnte warme Salpetersäure löste zwar die nach S. 53 hergestellten quecksilberhaltigen Aluminiumhydroxydniederschläge. Doch blieb das fein verteilte Quecksilber als grauer Staub ungelöst auf dem Filter. Quecksilber in dieser feinen Verteilung war auch von heißer konzentrierter Salpetersäure nicht vollständig in Lösung zu bringen.

Auch ein Zusatz von Nitrit hatte keinen Erfolg. Schließlich gelang es unter Zugabe von 10%igem H_2O_2 den Niederschlag in Lösung zu bringen, allerdings nur, wenn das gesamte Filter auf dem Wasserbade längere Zeit mit einem ziemlichen Überschuß der Reagenzien behandelt wurde[1]. Daß Quecksilber in Gegenwart von organischer Substanz (Filterfasern) metallisch weggehen konnte[2], war zwar zu befürchten, doch fehlt ein Anhalt zur Beurteilung der Größe eines dadurch bedingten Fehlers, der erst gewonnen werden konnte, wenn die Bestimmung quantitativ zu Ende geführt wurde.

Daß in der Tat der schließliche Fehler der Bestimmung bei der Auflösung hereinkam (eine praktisch vollständige Fällung vorausgesetzt, die nach S. 54 wahrscheinlich war), konnte erst erkannt werden, nachdem die Zuverlässigkeit der elektrolytischen Quecksilberabscheidung aus relativ viel Aluminiumsalz enthaltenden Lösungen sichergestellt war.

---

[1] Auf S. 25 sind Versuche über die Flüchtigkeit von Quecksilbernitraten mitgeteilt, die die Verfolgung dieser Arbeitsmethode verbieten. Wenn der hier beschrittene Weg trotzdem befolgt worden ist, so ist zur Erklärung hinzuzufügen, daß jene Versuche teilweise erst im Zusammenhang mit den hier mitgeteilten Untersuchungen zur Ermittlung des am Ende gefundenen Fehlbetrages an Hg angestellt worden sind.

[2] M. Lecco, Ber. **19**, 1175, 1886; Zeitschr. für analyt. Chemie **49**, 283, 1910.

3. Vorversuche über die elektrolytische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in Gegenwart von Aluminium.

a) Apparatur.

Als Kathode diente ein Golddraht von ca. 0,4 mm Dicke und ca. 40 cm Länge, der auf einem Glaskörper von nebenstehender Gestalt aufgewickelt war (Fig. 6). Durch den oberen Teil war ein Platindraht geführt, der oben in einem Messingansatz endete, um in das F. Köhlersche Elektrolysier-Stativ eingespannt zu werden; nach unten zu endete der Platindraht in einer Öse, um die der Golddraht geschlungen und von da aus zickzackförmig über die Zäpfchen der beiden Ringe von oben nach unten gezogen wurde. Das Glasgestell hatte eine Gesamtlänge von 12 cm. Der untere Glasringkörper war ca. 2,5 cm hoch und besaß einen äußeren Durchmesser von 2 cm. Gewicht des Glaskörpers + Draht ca. 5,4 g.

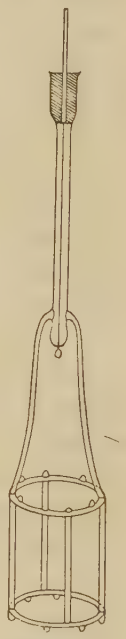


Fig. 6. Kathoden-Gestell.

Als Anode diente eine Winklersche Netzelektrode aus Platin (Höhe 5 cm, Durchmesser 3,5 cm).

Das Elektrolysiergefäß faste ca. 75 ccm und war unten mit einem Ablaßhahn versehen.

Die Bewegung der Kathode wurde durch einen kleinen Elektromotor bewerkstelligt.

Das Gesamtvolumen betrug ca. 70 ccm, in dem sich 3,69 mg Hg (gegeben als $HgNO_3$) befanden; Zeit $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

Nach Beendigung jeder Bestimmung wurde die Elektrolysierflüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, die Säure mit Na-Azetat abgestumpft und Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die folgende Tabelle gibt über die Ergebnisse Auskunft.

	Volt	Milli-Ampère	Säure-zusatz 2/n HNO_2 in ccm	Alkohol ccm	Endreaktionen	Gegeben 3,69 mg Gefunden in mg
1	2,5—2,7	0,95—2,0	—	1	schw. gelblich	3,7
2	2,0—2,6	1,0—2,0	2	—	schw. gelblich	3,8
3	2,0—2,6	1,0—2,0	2	1	gelblich	3,6
4	2,5—3,0	0,8—1,0	1	—	—	3,7

	Volt	Milli-Ampére	Säure-zusatz 2/n HNO_3 in ccm	10% Al Sulf. ccm	Endreaktionen	Gegeben 3,69 mg Gefunden in mg
5	3,0—2,5	1,0—4,5	1	10	—	3,6
6	2,8	2,0—6,0	1	20	—	3,7
7	2,7	2,0—8,0	1	20	—	3,7

(Über elektroanalytische Hg-Bestimmungen aus $Hg(NO_3)_2$-Lösung siehe S. 66).

Die Ergebnisse sind zufriedenstellend; die Gegenwart von viel $Al^{\cdots}$ stört die quantitative Abscheidung kleiner Mengen Hg nicht, wie die Versuche 5—7 zeigen.

Die oben angegebenen Hg-Mengen sind unter Zugrundelegung der ursprünglichen Tara berechnet. Nach der Wägung wurde das Quecksilber im offenen Teclubrenner (vgl. S. 47) absublimiert. Daß in allen Fällen (im Gegensatz zu den S. 49 erwähnten Beobachtungen) die ursprüngliche Tara wieder erreicht wurde, erklärt sich aus der relativ geringen Empfindlichkeit der chemischen Wage bei Verwendung einer im Verhältnis zu den zu bestimmenden kleinen Hg-Mengen so großen Glastara.

Es seien in diesem Zusammenhange die bis zu Ende durchgeführten quantitativen Bestimmungen mitgeteilt, die sämtlich große Fehlbeträge aufweisen, aber schließlich lehrten, in welcher Richtung der Fehler zu suchen war.

b) Quantitative Versuche.

3,69 mg Hg (als $HgNO_3$) in 500 ccm wurden mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak, 10 ccm kalt gesättigter Hydroxylamin-Sulfatlösung und nach 2 Stunden mit 10—15 ccm einer 10%igen Aluminium-Sulfatlösung versetzt. Unter wiederholtem Umrühren blieb das Gemisch 2 Tage stehen. Von dem Niederschlag, der sich sehr gut absetzte, wurde durch ein quantitatives Filter abfiltriert und mit warmem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wurde alsdann mit wenig warmer konzentrierter Salpetersäure (1,2) gelöst und das Filter, wie S. 55 angegeben, weiter behandelt. Die salpetersauren Lösungen wurden bei 2,5—3,0 Volt $1^1/_2$ Stunde elektrolysiert mittels der auf S. 56 angegebenen Apparatur.

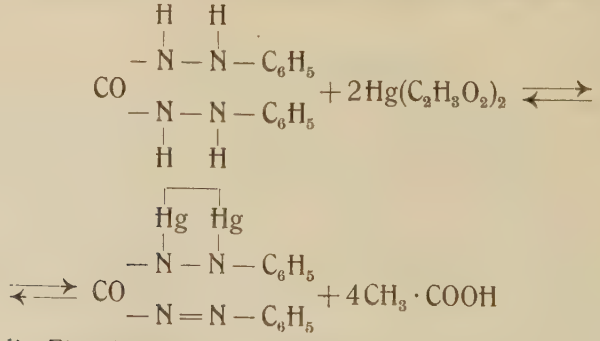
Nr.	Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg	Differenz mg
1	3,7	2,0	— 1,7
2	3,7	1,6	— 2,1
3	3,7	2,0	— 1,7
4	3,7	1,4	— 2,3
5	3,7	3,0	— 0,7

Diese Versuche sprechen dafür, daß der Analysenfehler bei der Behandlung des Hg-haltigen Aluminium-Niederschlags + Filter mit Salpetersäure + H_2O_2 auf dem Wasserbad in die Bestimmung gelangt (siehe S. 55). Außer den schon dort erwähnten Tatsachen (Verflüchtigung bei Behandlung auf dem Wasserbad, Flüchtigkeit von metallischem Quecksilber in Gegenwart organischer Substanzen[1]), sei eine Bemerkung von Schellens[2] angeführt, nach der Quecksilbersalze von Papierfaser nahezu quantitativ adsorbiert werden.

V. Fällung mittels Diphenylkarbazid.

1. Einleitung.

Von P. Cazeneuve[3] ist im Jahre 1900 eine sehr empfindliche Reaktion auf Quecksilber mitgeteilt worden, die auf der Umsetzung von Diphenylkarbazid mit Hg zu einem intensiv gefärbten Hg-Diphenylkarbazon beruht. Nach Cazeneuve geschieht die Umsetzung nach der folgenden Reaktionsgleichung:



(Über die Einzelheiten vgl. folgenden Abschnitt).

[1] Lecco, l. c.
[2] Schellens, C. B., 1906, I, 164.
[3] Compt. Rend. **130**, 1478, 1900.

Diese sehr empfindliche Hg-Reaktion legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob sich vielleicht dieser quecksilberhaltige Farbstoff durch ein geeignetes mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel ausschütteln und so in kleinem Volumen konzentrieren ließ, um dann ev. nach Abdestillieren des letzteren den Hg-Niederschlag direkt an der Mikrowage zur Wägung zu bringen oder seinen Quecksilbergehalt, wie beim 1. Teil geplant, schließlich durch Elektrolyse zu ermitteln.

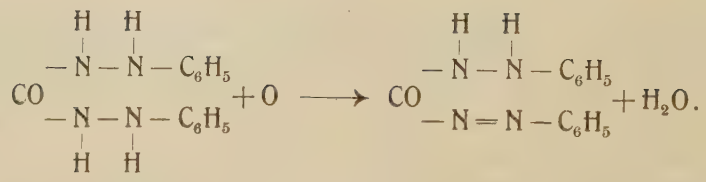
Es wurden u. a. Versuche mit Chloroform, Hexan, Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Benzol, Äther, Ligroin, Petroläther, Benzin angesetzt. Bei der Verwendung von Petroläther bezw. Ligroin kam zufolge einer zufälligen Verunreinigung ein Elektrolyt in das Schüttelgemisch. Während des Schüttelns wurde die bedeutsame Beobachtung gemacht, daß sich der Farbstoff unter diesen Verhältnissen ausflocken ließ. Die wässrige Lösung wurde vollständig klar, der Petroläther blieb durchsichtig, während sich an der Grenzschicht zwischen den beiden nicht mischbaren Phasen eine Farbhaut ausbreitete, die sich weit an den Gefäßwänden emporzog. Bei Wiederholungen wurde unzweifelhaft die Gegenwart eines Elektrolyten als notwendig erkannt. Filtrationsversuche zeigten, daß der auf diese Weise zusammengeballte Farbstoff gut filtrierbar war und sich mit Salpetersäure glatt in Lösung bringen ließ. Diese Erscheinungen wurden grundlegend für die folgende, endgültig beibehaltene Bestimmungsmethode.

Bevor auf die Vorversuche eingegangen wird, die zur Ermittlung der Zuverlässigkeit dieser Methode angestellt wurden, und eine ausführlichere Darstellung der schließlich befolgten Arbeitsmethode gegeben wird, seien einige Bemerkungen über diese Quecksilberreaktion vorausgeschickt.

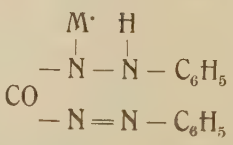
2. Über die Diphenylkarbazid-Reaktion.

Nach P. Cazeneuve (l. c.) wird das symmetrische Diphenylkarbazid oder der Harnstoff des Diphenylhydrazins (Diphenylkarbohydrazid[1]) durch Oxydationsmittel in ein asymmetrisches, Wasserstoff-ärmeres Produkt nach folgender Gleichung übergeführt:

[1] Vgl. Dr. Brandt, Zeitschr. für analyt. Chemie **53**, 1, 1914.

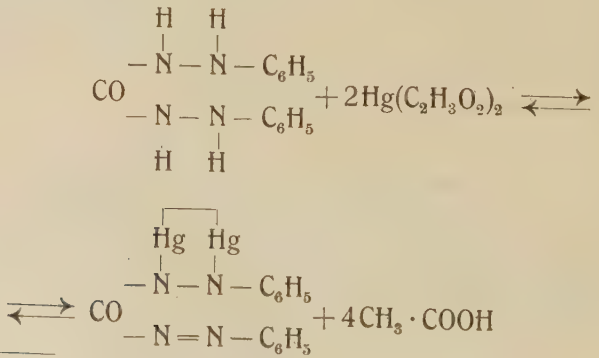


Dieser Stoff wird von E. Fischer Diphenylkarbazon genannt. Cazeneuve weist auf den sauren Charakter dieses Körpers hin, denn es gelang ihm, die einmetallischen Alkalisalze dieses asymmetrischen Derivats von folgender Formel darzustellen:



welche sich zu einer doppelten Umsetzung mit Schwermetallsalzen eignen. Die Azetate von Zink, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel geben in Wasser mit einer wässrigen Lösung von Diphenylkarbazon-Kalium kirschrote, mit Kupfer und Quecksilber violette, bezw. blaue Niederschläge, Farbstoffe, („véritables Laques"), die getrocknet unterhalb oder bei 100° unter Explosionserscheinungen nach Art der Diazokörper zersetzlich sind.

Nach einer späteren Veröffentlichung[1] über die metallorganischen Verbindungen des Diphenylkarbazons mit Kupfer und Quecksilber erhält Cazeneuve die Kupfer- und Quecksilberderivate unter gewissen Bedingungen direkt aus dem Diphenylkarbazid nach der Gleichung:



[1] Compt. Rend. **131**, 346, 1900.

indem er eine alkoholische Lösung von symmetrischem Diphenylkarbazid mit den entsprechenden Schwermetallazetaten in den bestimmten Verhältnissen versetzt. Beide Metall-Diphenylkarbazone sind sehr leicht zersetzlich und verlieren ihr Metall unter Umlagerung in Diphenylkarbodiazid von der Formel:

$$\begin{matrix} & -N=N-C_6H_5 \\ CO & \\ & -N=N-C_6H_5 \end{matrix}$$

Das blaue Quecksilberdiphenylkarbazon ist jedoch stabiler und explodiert erst bei einer viel höheren Temperatur, als das sehr leicht zersetzliche, dunkelviolette Kupferderivat. Beide Farbstoffe sind außerordentlich empfindliche Reagenzien auf diese Schwermetalle; so soll diese Reaktion beim Kupfer den Nachweis mit Kaliumferrocyanid übertreffen, wobei jedoch als unerläßliche Forderung eine neutrale Lösung vorausgesetzt wird. Beide Schwermetall-Derivate sind in Wasser unlöslich. Bei der präparativen Darstellung des Quecksilbersalzes soll infolge der entstehenden freien Essigsäure der Niederschlag teilweise in Lösung bleiben. Durch Zusatz von wenig Soda kann die Ausfällung vervollständigt werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Einschränkung der Gegenreaktion (vgl. auch weiter unten), möglicherweise auch um eine aussalzende Wirkung des Elektrolyten. In den verschiedenen organischen Lösungsmitteln beider Salze ist das Quecksilberderivat weniger veränderlich als die gleiche Kupferverbindung. In Benzol ändert sich das Diphenylkarbazon-Quecksilber und wandelt sich in farbloses Diphenylkarbodiazid um. Cazeneuve nennt das Diphenylkarbazid mit Recht ein außerordentlich empfindliches Reagenz auf gewisse organische Quecksilbersalze (z. B. Hg-Azetat) und auf Mercurinitrat, wenn neutrale Lösungen vorliegen. Mit den Quecksilberhalogeniden soll indessen die Darstellung des Quecksilber-Diphenylkarbazons nicht gelingen. Zweifellos ist damit nur die präparative Darstellung gemeint. Durch Handversuche wurde gezeigt, daß kleine Mengen dieses Farbstoffes nach dem von Cazeneuve angegebenen Verfahren aus Sublimatlösung erhältlich sind[1]. Die Ausfällung wird augenscheinlich hier durch die freiwerdende Salzsäure beeinträchtigt

[1] Vgl. Skinner und Ruhemann, Journ. Chem. Soc. **53**, 550.

und kann durch Zusatz von Natriumkarbonat vervollständigt werden. Während bei starken, mit Salzsäure angesäuerten Sublimatlösungen die Färbung zunächst nach dem Zusatz des Reagens ausbleibt, so kann sie leicht durch Neutralisation mit Natriumkarbonat hervorgerufen werden. Auch durch Abstumpfen der überschüssigen Säure mittels Natriumazetat wird die Blaufärbung, wenn auch nicht so intensiv, hervorgerufen. Offenbar wird durch die weitgehend dissoziierten Halogenwasserstoffsäuren die Gegenreaktion stark begünstigt.

Mercuribromid verhält sich ähnlich wie Mercurichlorid, eignet sich aber zu präparativer Darstellung nicht, da es in kürzester Zeit zerfällt, wahrscheinlich in farbloses Diphenylkarbodiazid unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, das in grauen Schlieren in der Lösung bemerkbar ist. Das rote, schwerlösliche Quecksilberbijodid gibt ebenfalls, wohl seiner geringen Löslichkeit entsprechend, eine schwache Reaktion mit Diphenylkarbazid. Bei Mercuricyanid versagt das Reagens.

Aus Cazeneuves Angaben geht nicht hervor, ob Mercurosalze dieselbe Reaktion geben. Nach der Schreibweise seiner Formeln zu urteilen, gelingt die Darstellung von Quecksilber-Diphenylkarbazon ausschließlich unter Anwendung von Mercurisalzen. Wie festgestellt wurde trat auch mit Mercuronitrat[1] in fast neutraler Lösung die Blaufärbung auf Zusatz von alkoholischem Diphenylkarbazid ein, auch bei Calomellösungen war das Reagens verwendbar, wie später ausführlich gezeigt wird (vgl. spektralphotometrische Messungen).

Diese intensiven Blaufärbungen des Quecksilber-Diphenylkarbazons benutzte Ménière[2] zur Bestimmung von Quecksilber in Luft, also zur quantitativen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. Luftmengen von 100—1000 l wurden in einer besonderen Apparatur durch siedende Salpetersäure von 40° Bé gesaugt. Die auf diese Weise erhaltene Mercurinitratlösung wurde bei 50° langsam bis auf einige Tropfen eingedampft und dann auf 20 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden aliquote Teile untersucht. Bei mehr als 0,01% Quecksilber wurde der Gehalt titrimetrisch mit Natriumjodid ermittelt. Für Mengen unterhalb

[1] Vgl. B. Oddo, Chem-Ztg. **33**, 651, 1909.
[2] Ménière, Compt. Rend. **146**, 754, 1908.

dieser Grenze hatte sich Ménière mittels der Diphenylkarbazidreaktion eine Farbenskala in 12 Abstufungen geschaffen, die die Mengen von 10 mg bis 0,025 mg Quecksilber auf 100 ccm Lösung umfaßt. Die Farben nehmen von Blauviolett und Rosaviolett über Violettstichig und Rosafarben stufenweise ab. Bei der zuletzt angegebenen Menge ist indessen, wie später gezeigt wird, die Grenze noch nicht erreicht. Nach Ménières Angaben liefert dieses vortreffliche Reagens bei Anwendung von Mercurinitrat außerordentlich scharfe Ergebnisse unter der Bedingung, daß die Lösungen sehr verdünnt und vollkommen rein sind und von Anfang an nicht mehr als 0,5% Salpetersäure enthalten. In diesen Bedingungen ist zugleich die beschränkte Verwendbarkeit dieses Reagens ausgesprochen.

Prinzipiell ist die kolorimetrische Meßmethode Ménières auch auf einwertiges Quecksilber[1] anwendbar; im Anschluß an die Angaben Ménières wurde der Gehalt einer Calomellösung auf die folgende Weise bestimmt:

5 ccm der nach S. 77 bereiteten, 8 Stunden geschüttelten Calomellösung geben mit 1 ccm Reagens (0,25 g Diphenylkarbazid auf 100 ccm 40%igem Alkohol in der Kälte gelöst) eine Färbung, die etwa der 9. Stufe von Ménières Farbenskala entspricht, d. h. einer Konzentration von ca. 1,00 mg Quecksilber in 1000 ccm. Dieser Wert kann natürlich nur als eine rohe Schätzung betrachtet werden, weil man Calomellösungen nur mit einwertigen Hg-Salzlösungen vergleichen kann.

3. Vorversuche über die Vollständigkeit der Ausfällung.

Die folgenden Versuche sollten dazu dienen, festzustellen, wie weit die Ausfällung des Quecksilber-Diphenylkarbazons durch Petroläther unter Zusatz eines Elektrolyten vollständig ist.

Je 50 ccm der Mercuri- bezw. Mercuronitratlösung von bestimmtem Gehalt wurden nach dem oben skizzierten Verfahren in verschließbaren Kölbchen von 125 ccm Inhalt mit ca. 10 Tropfen

[1] Über das Vorhandensein von $Hg^{\cdot\cdot}$ in $Hg^{\cdot}$-Salzlösungen vgl. M. S. Sherill, Zeitschr. für phys. Chemie **47**, 103, 1904; Sauer, Zeitschr. für phys. Chemie **47**, 146, 1904; Richards, Zeitschr. für phys. Chemie **24**, 189; A. Ogg, Zeitschr. für phys. Chemie **27**, 288, 293, 295, 1898; E. Abel, Zeitschr. für anorg. Chemie **26**, 436, 1901.

Reagens (siehe S. 87) versetzt, mit 1—2 ccm Petroläther überschichtet und zur Einschränkung der Gegenreaktion soviel ca. n/10 Na_2CO_3-Lösung zugetropft, bis die rotgelbe Färbung des Na-Diphenylkarbazons fast verschwand. Hierauf wurde wenig Aluminiumsulfat als Zusatzelektrolyt hinzugefügt, das infolge seines schwach sauren Charakters die geringe noch vom Na-Diphenylkarbazon herrührende Rotfärbung vollends beseitigte. Die Kölbchen wurden dann umgeschüttelt und die entstehenden, zusammengeballten Farbhäutchen untereinander und gegen einen analog angestellten blinden Versuch verglichen.

Der violette Hg-Komplex unterschied sich von dem ausgeschüttelten Reagens deutlich durch seine Färbung. Die Grenze der Sichtbarkeit war schließlich dadurch gegeben, daß diese Färbung bei zunehmender Verdünnung bis zu dem rötlichen Farbton des Reagens abfiel.

Mercurinitrat.

	Hg/L mg	Bemerkungen
1	1,0	deutlich blauviolettes Ausschüttlungsprodukt.
2	0,1	frisch angestellter Versuch gegen Blindversuch unzweifelhaft erkennbar.
3	0,05	dgl.
4	0,01	gegen Blindversuche in frischem Zustande noch erkennbar.

Mercuronitrat.

	Hg/L mg	Bemerkungen
1	1,0	sehr deutliche Ausfällung.
2	0,1	gegen Blindversuch (nach ca. $^1/_2$ Minute) deutlich.
3	0,05	„ „ frisch noch erkennbar.
4	0,01	„ „ erkennbar; unsicher.

Die Reaktion mit Mercuronitrat ist anscheinend etwas weniger empfindlich, außerdem wurde bemerkt, daß Mercuronitrat etwas langsamer reagiert.

Die obigen Versuche lehren, daß bei Mengen von ca. 0,01 mg/L noch Bildung und Fällung des Hg-Komplexes eintritt, daß also die Ausfällung außerordentlich weitgehend und beispielsweise bei Hg-Mengen von ca. 1 mg/L bis auf wenigstens 1 % zu erwarten war.

Die Versuche lassen gleichzeitig schließen, daß die Löslichkeit des Hg-Komplexes in Petroläther bezw. Benzin entsprechend gering sein muß. Spätere Versuche, bei denen das Benzin abgetrennt, abgedunstet, mit Säure behandelt und schließlich in kleinem Volumen auf Hg geprüft wurde, geben negative Resultate und bestätigten diese Beobachtung.

Es soll hier nicht versucht werden, eine Erklärung für die interessante Beobachtung zu geben, die für die vorliegende Arbeit von grundlegender Bedeutung war und welche darin bestand, daß bei Gegenwart eines Elektrolyten Ligroin bezw. Petroläther fällend auf den Diphenylkarbazonfarbstoff wirkt. Es sind bereits Versuche im Gange, die diese und ähnliche Verhältnisse klarstellen sollen. Es wird sich hierbei um die Entscheidung handeln, ob Löslichkeitseffekte[1] oder Koagulationserscheinungen in Frage kommen[2].

4. Vorversuche über quantitative elektrolytische Mikrobestimmungen unter Bewegung der Kathode.

Nachdem es gelungen war, das Quecksilber aus großem Volumen in einer kleinen Niederschlagsmenge zu vereinigen, war weiterhin die Frage zu lösen, auf welche Weise und mit welcher Genauigkeit sich Quecksilbermengen von dieser Größenordnung elektrolytisch bestimmen lassen.

Mittels der in Zeitschr. für angew. Chemie 1914, 237, beschriebenen Apparatur wurde die Konzentration sehr verdünnter Quecksilbersalzlösungen elektrolytisch bestimmt, deren Gehalt bereits vor ihrer Verdünnung elektroanalytisch wiederholt ermittelt worden war. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde ohne Unterbrechung des Stromes tropfenweise ca. 20%ige Kalilauge zur Elektrolysierflüssigkeit zugegeben, bis die Flüssigkeit alkalisch reagierte.

[1] Vgl. Alefeld, Zeitschr. für analyt. Chemie **48**, 79, 1909.

[2] Nach Beendigung der vorliegenden Arbeit wurde Verfasser auf eine Veröffentlichung von Dr. K. Winkelblech, Zeitschr. für angew. Chemie **19**, 1953, 1906, aufmerksam, die ähnliche Erscheinungen behandelt.

Über Waschen und Trocknen der Elektrode siehe l. c. Die Rückbestimmung der Tara geschah anfangs in der Weise, daß der langgestreckte Elektrodendraht in einem Porzellanrohr stark erhitzt wurde. Später wurde jedoch die zusammengewickelte Elektrode in einem Porzellantiegel über Teclubrenner erhitzt. Da aber auch hier häufig nach wiederholtem Glühen die Anfangstara nicht erreicht wurde (vgl. S. 81) sondern sich meist höhere Werte ergaben, wurde die Elektrode in einem Rose-Tiegel, der mit einer Schamottemuffel umkleidet war, vor dem Gebläse bis nahe dem Schmelzpunkt erhitzt.

Tabelle 2.

I. Hg-Bestimmungen aus Mercuronitrat-Lösungen.

Nr.	Milli-Ampère	Volt	Dauer in Stunden	Zusatz	Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg	Differenz	Bemerk.
1	1—2	1,4	4	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}184_6$	$0{,}182_0$	$-0{,}002_6$	
2	1—2	1,4	$4^1/_4$	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}184_6$	$0{,}184_4$	$-0{,}000_2$	
3	1—2	1,4	$4^1/_2$	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}184_6$	$0{,}184_4$	$-0{,}000_2$	
4	1—2	1,4	$3^1/_4$	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}204_6$	$0{,}203_4$	$-0{,}001_2$	
5	2—3	2,5	$3^3/_4$	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}204_6$	$0{,}205_3$	$+0{,}000_7$	
6	2—3	2,4—2,5	4	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}204_6$	$0{,}205_3$	$+0{,}000_7$	
7	4	2,7	4	1 ccm H_2SO_4 1,8	$0{,}204_8$	$0{,}205_3$	$+0{,}000_7$	
8	1—2	1,4	13	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}204_6$	$0{,}205_3$	$+0{,}000_7$	über Nacht
9	4—5	2,5	14	1 ccm H_2SO_4 1,8	$0{,}204_6$	$0{,}201_8$	$-0{,}002_8$	
10	2—3	2,0—2,5	$14^3/_4$	1 ccm HNO_3 1,4	$0{,}204_6$	$0{,}203_6$	$-0{,}001_0$	über Nacht

II. Hg-Bestimmungen aus Mercurinitrat-Lösungen.

Nr.	Milli-Ampère	Volt	Dauer in Stunden	Zusatz	Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg	Differenz	Bemerk.
1	4—5	2,5—2,7	2	5 Tropf. H_2SO_4	$0{,}200_0$	$0{,}201_8$	$+0{,}001_8$	
2	4—5	2,5—2,7	4	5 Tropf. H_2SO_4	$0{,}200_0$	$0{,}201_8$	$+0{,}001_8$	
3	6	2,5—3,0	6	5 Tropf. HNO_3	$0{,}200_0$	$0{,}200_1$	$+0{,}000_1$	
4	100	1,4	6	20 Tropf. HNO_3	$0{,}200_0$	$0{,}201_8$	$+0{,}001_8$	
5	6	2,7—3,0	22	10 Tropf. HNO_3	$0{,}200_0$	$0{,}195_6$	$-0{,}004_4$	

Versuch II_4 in Gegenwart der ca. 100fachem Menge Zink.
Versuch II_5 an Platindraht über Nacht abgeschieden.

Die Ergebnisse entsprechen den gestellten Anforderungen, sodaß die quantitativen Versuche über Ausschüttelungen mit Diphenyikarbazid fortgesetzt werden konnten.

5. Quantitative Vorversuche.

Ausschütteln von Hg-Diphenylkarbazon.

10 ccm Mercuronitratlösung (= 0,200 mg Quecksilber) wurden auf ca. 100 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt und in einem mit warmem alkoholischen Kali sorgfältig gereinigten Erlenmeyer (mit eingeschliffenem Stopfen) mit ca. 2 ccm alkoholischer Diphenylkarbazidlösung (Ber. s. S. 87) mit einem Tropfen einer 20%igen Aluminiumsulfatlösung[1] versetzt und dann mit ca. 2 ccm Petroläther bezw. Benzin überschichtet. Um das Gefäß während des Schüttelns nicht zu sehr mit der Hand zu erwärmen und so die Verdampfung des Benzins zu fördern und die Gefahr des Herausschleuderns des Glasstopfens zu vergrößern, wurde von Zeit zu Zeit unter der Wasserleitung gekühlt. Nach wenigen Minuten umkleideten sich die Benzintröpfchen mit dünnen, blauvioletten Häutchen, der Farbstoff ballte sich zusammen. Die wässrige Lösung wurde farblos, behielt jedoch einen schwach gelbroten Ton, wenn das Reagens im Überschuß vorhanden war. Eine noch scheinbare leichte Anfärbung des Wassers rührt entweder von der Emulsion fein verteilter Benzintröpfchen her, die alle mit einem blauvioletten Häutchen umgeben sind, oder z. T. von dem Lichtreflex der überstehenden blauen Farbhaut. Sind die Wände des Schüttelgefäßes nicht völlig sauber und fettfrei, so haftet an diesen Stellen der Farbstoff fest, während im anderen Falle die Benetzung derart in Erscheinung tritt, daß sich von der Grenzschicht zwischen beiden Phasen aus die Farbhaut an den Gefäßwänden bis an den Stopfen ohne eigentliche Benetzung emporschiebt. Die Benzinschicht löst sich glatt von den Wänden ab, wenn das Gefäß in der vorher beschriebenen Weise entfettet worden ist, so daß dreimaliges Ausspritzen mit kaltem Wasser genügt, um das Schüttelgefäß quantitativ von dem Niederschlage

[1] Al-Sulfat wurde gegenüber anderen Elektrolyten der Vorzug gegeben wegen der bekannten stärker fällenden Wirkung höherwertiger Ionen, die auch hier zu beobachten war.

zu befreien. Bei anhaftenden Fettspuren gelingt dies nicht, und man muß den Gummiwischer anwenden oder besser auf die ganze Bestimmung verzichten. Dieses Verhalten erleichtert das Entfernen des Farbstoffes beim Abfiltrieren in außerordentlicher Weise. Das Abfiltrieren geschieht zweckmäßig unmittelbar nach dem Ausschütteln.

Zum Filtrieren diente bei den Vorversuchen ein kleiner Glastrichter (siehe Fig. 7), dessen Rohr mit einem Glaskügelchen verschlossen war, auf dem ein Polster von fein aufgeschlemmtem Asbest mäßig festgestampft war. Das Filtrieren geschieht unter mäßigem Absaugen in der Art, daß man dauernd soviel Flüssigkeit hinzugibt, daß zunächst nur das unter der Schicht befindliche Wasser abgesaugt wird, während Benzin + Farbstoff noch im Trichter verbleiben. Während man den Erlenmeyer mit Wasser nachspült, unterbricht man das Absaugen und gibt das Spülwasser in den Trichter. In einfacher Weise kann das Absaugen durch Zudrücken oder Öffnen des Gummischlauches an der rechtwinkelig gebogenen Glasröhre reguliert werden. Das in dem Trichter befindliche schwach rötliche Benzin wird nun nach Entfernung der Saugflasche direkt in das Elektrolisiergefäß abgesaugt. Zu diesem Zwecke ist der Stopfen mit Absaugrohr und Trichter so gewählt, daß er sowohl auf die Saugflasche als auch auf das Elektrolysiergefäß paßt. Der Schlauch nach der Saugpumpe wird jetzt an dem Knierohr angeschlossen. Auf die Möglichkeit hin, daß sich im Benzin Spuren des Farbstoffes mitgelöst haben, wurde das Lösungsmittel durch Einblasen von warmer Luft mittels eines Gummigebläses verdampft[1].

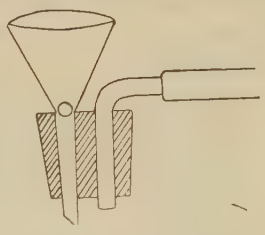


Fig. 7. Filtrier- und Absaugvorrichtung.

Nach dem Verdampfen des Benzins wird der Trichter mit dem Farbstoff abermals auf das Elektrolysiergefäß gesetzt und der gesamte Niederschlag mit 1—2 ccm Salpetersäure (d = 1,4) fast momentan gelöst. Zweckmäßig läßt man die Säure vor dem Absaugen kurze Zeit über dem Asbest noch einwirken. Inzwischen

[1] Von dieser Maßnahme wurde später abgesehen, da kein Quecksilber in dem Rücktsand nach Verdampfen des Benzins nachzuweisen war.

gibt man 4—5 Tropfen Salpetersäure in den Erlenmeyer, in dem die Ausschüttlung erfolgt ist, um etwa vorhandene, an den Wänden noch haftende Spuren von Farbstoff zu lösen. Nach sorgfältigem Absaugen wäscht man mit einigen Tropfen heißen Wassers nach (Reagenzglas als Spritzflasche), bis die saure Reaktion verschwunden ist. Diese Lösung (Gesamtvolumen ca. 10 ccm) wurde alsdann elektrolysiert.

Tabelle 3.

Nr.	Milli-Ampère	Volt	Dauer in Stunden	Gegeben mg Hg	Gefunden mg Hg	Differenz
1	1—2	1,4	2	$0{,}200_0$	$0{,}076_6$	$-0{,}123_4$
2	1—2	1,4	$4^1/_2$	$0{,}200_0$	$0{,}121_8$	$-0{,}078_2$
3	2,5—2,6	2,8	5	$0{,}204_6$	$0{,}142_7$	$-0{,}061_6$
4	2,5—2,6	2,8	16	$0{,}204_6$	$0{,}128_8$	$-0{,}075_8$

Die auf S. 65 mitgeteilten Ergebnisse besagen, daß an einen Fehler, der durch Unvollständigkeit der Ausschüttlung bedingt sein kann, in der Tat nicht zu denken ist. Die dort mitgeteilten Versuchsergebnisse, welche unter Zusatz von Na_2CO_3 zwecks Zurückdrängung der Gegenreaktion[1] angestellt sind, wurden jedoch erst später nachgetragen. Bei den obigen Elektrolyten war dieser Umstand noch nicht berücksichtigt, weshalb der Fehler zunächst in dieser Richtung gesucht wurde.

Um einem möglicherweise beträchtlicheren Einfluß der Gegenreaktion zu begegnen, wurde zum Abstumpfen der frei werdenden Säure Na-Azetat zugegeben, das gleichzeitig statt Aluminium-Sulfat als die Fällung auslösender Elektrolyt diente. Die Lösung wurde unter den in Tabelle 2,4 angegebenen Bedingungen 6 Stunden elektrolysiert. Statt $0{,}204_6$ mg Hg wurden $0{,}135_7$ mg gefunden.

Selbst wenn man der Gegenreaktion einen weitgehenden Einfluß einräumen wollte, so ließen sich so große Fehlbeträge dadurch wohl kaum erklären. Es lag somit der Gedanke nahe, daß die Ausschüttelung zwar vollständig ist, aber ev. durch Salpetersäure teilweise zersetztes Reagens einen störenden Einfluß auf die Elektrolyse ausübt, was durch folgenden Versuch

[1] Die Reaktion findet unter Abspaltung von H-Ion statt, vgl. Reaktionsgleichung S. 58.

bewiesen wurde. Bei elektrolytischen Metalltrennungen wird ja oft genug von dem störenden, weil die Ausfällung einschränkenden Verhalten gewisser organischer Zusätze absichtlich Gebrauch gemacht, z. B. von Weinsäure bei der Trennung Pb—Bi.

$0{,}204_6$ mg Quecksilber (Mercuronitratlösung) wurden ohne Ausschüttelung direkt im Elektrolysiergefäß mit 2 ccm Reagens versetzt, der blauviolette Farbstoff durch Zusatz von 1 ccm Salpetersäure (1,4) wieder zum Verschwinden gebracht und unter den in Tabelle 2, I, Versuch 4 angegebenen Bedingungen elektrolysiert. Statt der angegebenen Menge wurden nur $0{,}128_8$ mg Hg gefunden. Die organische Substanz wirkt also in der Tat hemmend auf die Abscheidung des Quecksilbers ein, ein Einfluß, der sich bekanntlich auch in anderen Fällen findet. Der Erfolg der weiteren Arbeit hing also davon ab, inwieweit es gelang, den organischen Rest vor der Elektrolyse zu zerstören.

6. Aufschlußmethoden und durchgeführte Bestimmungen.

Der folgende Versuch sollte zeigen, ob die organische Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstörbar ist:

2 ccm Reagens wurden unter Zusatz von 1 ccm Salpetersäure (1,4) auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand in 1 ccm Salpetersäure aufgenommen und $0{,}204_6$ mg Hg zugegeben. Die Elektrolyse unter den üblichen Bedingungen (Tabelle 2, 4) ergab $0{,}038_3$ mg Hg.

Nach diesem Mißerfolg wurde versucht, die Zerstörung des organischen Restes bei Zimmertemperatur durch konzentrierte Schwefelsäure zu bewirken. $0{,}204_6$ mg Hg + 1 ccm Reagens + 1 ccm konz. Schwefelsäure wurden, wie bei den Versuchen zu den Tabellen 2 und 4, $14^1/_2$ Stunden elektrolysiert. Es ergaben sich nur $0{,}107_9$ mg Hg.

Darauf wurde die Zerstörung unter Erwärmen mit Säure versucht: ca. 0,05 g festes Diphenylkarbazid wurden in einem Reagenzglase mit je $^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (1,4) erhitzt und solange im Kochen erhalten, bis die anfänglich dunkelbraunen bis schwärzlichen Verbrennungsprodukte verschwunden sind und die Lösung schwach gelblich war. Das Reaktionsprodukt wurde zu $0{,}204_6$ mg Hg gegeben und es wurde

unter den üblichen Bedingungen (Tabelle 2, 4) 3 Stunden elektrolysiert. Bereits beim Vermischen fiel ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der möglicherweise Quecksilber enthielt, da nur $0{,}068_0$ mg Quecksilber ermittelt werden konnten.

Fig. 8. Filtrier-Röhrchen.

Die bisher eingeschlagenen Wege zur Zerstörung des organischen Restes führten nicht zum Ziele; möglicherweise konnte durch starkes Erhitzen die Zersetzung der organischen Substanz bewerkstelligt werden; dabei trat allerdings nach den früheren Erfahrungen die Gefahr der Verflüchtigung des Quecksilbers wieder in den Vordergrund.

Einer wertvollen Anregung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Le Blanc zufolge wurde nun versucht, die Zerstörung des organischen Restes nach Art des Carius'schen Verfahrens in der folgenden Weise zu modifizieren:

Das ausgeschüttelte Quecksilberdiphenylkarbazon wird in einem kleinen Bombenrohr über Asbest abfiltriert, nach Zuschmelzen auf der einen Seite mit wenig Säure versetzt, völlig zugeschmolzen und mehrere Stunden auf ca. 300° erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt elektrolysiert.

In der Tat lieferte diese Methode brauchbare Resultate, die am Schlusse der hier beschriebenen, endgültig beibehaltenen Aufschlußmethode mitgeteilt werden (vgl. Tabelle 4).

Das nach S. 67 ausgeflockte blauviolette Hg-Diphenylkarbazon wird durch ein Filterröhrchen aus Jenaer Glas von nebenstehender Gestalt filtriert. Siehe Fig. 8. Es ist ca. 19 cm lang, der mittlere Teil hat einen äußeren Durchmesser von 1 cm, die topfartige Erweiterung oben dient als Trichteröffnung, kurz unterhalb dieser Öffnung ist die Röhre eingeschnürt, um ein späteres Zuschmelzen zu erleichtern. Oberhalb des dünnen Ansatzrohres am anderen Ende befindet sich eine kugelige Erweiterung wie bei den Miniaturbomben Donaus[1], die ur-

[1] Siehe Arbeitsmethoden der Mikrochemie 1913, 527.

sprünglich den Zweck hatte, die zur Zersetzung der organischen Substanz nötige Säure bis zum Einschmelzen aufzubewahren und eine vorzeitige Reaktion der Säure mit der Substanz vor dem Zuschmelzen zu verhüten. Es zeigte sich, daß diese kugelförmige Erweiterung für diesen Zweck hier nicht in Betracht kam, doch wurde sie bei allen Versuchen beibehalten, weil der beim Filtrieren emporkriechende Farbstoff hier etwas zurückgehalten wurde. Dieses Filterröhrchen wurde auf eine Saugflasche mit regulierbarem Luftzutritt gesetzt, nachdem es ebenfalls mit heißem, alkoholischem Kali gereinigt war (besser ist es, die Filterröhrchen dauernd in alkoholischem Kali aufzubewahren und erst kurz vor ihrer Benutzung aus dieser Reinigungsflüssigkeit zu nehmen). Von oben wird ein Glaskügelchen hineingeworfen, das die obere Einschnürung passieren kann, aber an der unteren sitzen bleibt. Das Filterröhrchen wurde alsdann mit feinem, aufgeschlämmtem, gut gereinigtem Asbest von oben her beschickt, der während des Absaugens mit einem Stäbchen festgestampft wurde, bis der Asbestsatz ca. 5 mm hoch stand.

In diese Röhrchen wurde nun unmittelbar nach der Ausschüttelung der Farbniederschlag unter vorsichtigem Absaugen filtriert, nachdem noch einmal unter der Wasserleitung gekühlt worden war, um beim Öffnen des Stopfens zu verhindern, daß die Benzingase Flüssigkeitstropfen mit herausschleudern und so Verluste verursachen. Die Filtration geht glatt von statten, und statt der scheinbar noch gefärbten Emulsion von Petroläther in Wasser erscheint in der Saugflasche die Flüssigkeit in zwei deutlich getrennten Schichten, das Wasser ist farblos, ev. schwach rötlich gefärbt (von überschüssigem Reagens). Die geringe Menge Benzin hat aus demselben Grunde ebenfalls eine schwach rötliche Farbe. Sind die Röhrchen vor der Filtration nicht gut mit alkoholischem Kali gereinigt worden, sondern haften an den Wänden Fettspuren an, so bleibt der Niederschlag hängen und kriecht zufolge Oberflächenspannung in höchst lästiger Weise in die Höhe bis in den Kugeltrichter. Von Vorteil zeigt sich hierbei, wie bereits erwähnt, die untere kugelförmige Erweiterung, weil sich hier der rasch emporziehende Niederschlag erst ausbreiten muß und man durch gutgeregeltes Nachfüllen ein weiteres Emporddringen verhindern kann. Dieselbe Beobachtung in bezug auf

das Haften des Niederschlags an den Gefäßwänden macht man in der Schüttelflasche (vgl. S. 67). Nachdem der Niederschlag in das Filterröhrchen übergeführt war, wurde einige Minuten abgesaugt und währenddessen das Schüttelgefäß auf etwa haftengebliebene Spuren des Niederschlags geprüft.

Bei einem gut gereinigten Filterrohr bleiben größere Wassertropfen kaum an den Wänden hängen. Nachdem man das Filterröhrchen von unten her, also unterhalb des Niederschlags, mit einem Röllchen Filterpapier aufgetrocknet hat, wird vorsichtig vor dem Gebläse das untere Ende durch Ausziehen zugeschmolzen; große Wassertropfen, die event. im Kugeltrichter haften, sucht man mit einem Röllchen Filterpapier sorgfältig aufzutupfen. Nach Abkühlen läßt man von oben, vom Rande des Kugeltrichters her, eine Mischung von Schwefelsäure ($d = 1{,}8$) und Salpetersäure ($d = 1{,}2$) im Verhältnis 4:1 mittels Tropfröhrchens zufließen, um auf diese Weise hier haftende Niederschlagsspuren nach unten zu spülen. Der Niederschlag wird bei Berührung mit der Säure erst bräunlich, dann farblos. Man sucht mit einer möglichst kleinen Menge Säuregemisch auszukommen; es ist höchstens 1 ccm nötig.

Die Filterröhre wird alsdann vom Rande her sorgfältig angewärmt und erhitzt, sodaß sich die Säuremischung von hier aus bis über die obere Einschnürung herunterzieht. An dieser Stelle wird alsdann erhitzt und zugeschmolzen.

Nachdem die Bombe abgekühlt ist, wird sie in einem eisernen dickwandigen Rohr, das an einem Ende zugeschmiedet ist, erhitzt. Es hat ungefähr folgende Dimensionen: Äußerer Durchmesser 3,5 cm, innerer Durchmesser 2,5 cm, Länge 19 cm. Vor dem Einführen der Bombe gibt man etwas Sand in das Eisenrohr, führt die Bombe möglichst zentral ein und bettet sie dann völlig in Sand ein. Das Erhitzungsrohr wird senkrecht in einer vorher genau ermittelten Höhe an einem Stativ befestigt und mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Die Temperatur im Innern des Erhitzungsrohres, etwa in der Mitte, die vorher durch genaue Regulierung des Brenners ermittelt worden war, schwankte zwischen 300° und 310°. Zur Sicherheit wurde während der angestellten Versuchsreihen die Temperatur zeitweilig aufs neue ermittelt. Da anfänglich bei höheren Temperaturen sowie beim

Erhitzen im elektrischen Ofen, wie sie für die gewöhnlichen organischen Halogenaufschlüsse Verwendung finden, wiederholt Explosionen vorgekommen waren, so wurde zur Sicherung ein kleineres eisernes Bombenrohr oberhalb der Öffnung des erhitzten Rohres in etwa $^1/_2$ cm Abstand umgekehrt angebracht. Wiewohl Vorversuche gezeigt hatten, daß ein etwa vierstündiges Erhitzen genügt, um die organische Substanz zu zersetzen, wurde doch durchgängig bei den entscheidenden Versuchen der Sicherheit halber 10 Stunden erhitzt. Bei den hier beschriebenen Maßnahmen haben sich weitere Explosionen nicht ereignet.

Nach Erkalten wurde das eiserne Rohr abgenommen und der Sand herausgeschüttelt, bis die Spitze des Einschmelzröhrchens erschien, die unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln in bekannter Weise geöffnet wurde. Der Gasdruck im Innern war nicht sehr groß, sodaß das Öffnen glatt von statten ging. Der Inhalt des Röhrchens ist während des Erhitzens völlig farblos geworden, auch hat sich das Asbestpolster ziemlich aufgelockert. Die obere offene Spitze wurde alsdann nach Anritzen mit einer scharfen Feile abgesprengt oder abgebrochen, sodaß eine Öffnung entstand, die gerade groß genug war, um mit der Spitze einer kleinen Spritzflasche (Reagenzglas) von oben her das Reaktionsgemisch ausspülen zu können. Diese abgesprengte Spitze (3—4 mm) wurde in das Elektrolysiergefäß (ein Wägegläschen von ca. 10 ccm Inhalt) gebracht, um auf diese Weise während der Elektrolyse noch vorhandene Spuren des Reaktionsgemisches herauszulösen. Alsdann wurde das untere zugeschmolzene Ende unterhalb der kugeligen Erweiterung mit kleiner Gebläseflamme bis zur Weißglut erhitzt und rasch in einige Tropfen kalten destillierten Wassers getaucht, die sich bereits im Elektrolysiergefäß befanden. Auf diese Weise wurde die Spitze abgesprengt, wobei die feinen Glassplitter ebenfalls im Elektrolysiertrog verblieben.

Mit einiger Übung gelingt es in den meisten Fällen, diese Öffnung soweit zu erhalten, um von der anderen geöffneten Seite her das Säuregemisch in das Elektrolysiergefäß blasen zu können. Sollte die untere Öffnung durch Asbest verstopft werden, so hilft man sich mit einer zugeschmolzenen Glaskapillare. Nach Entfernung der Hauptmenge wird von oben her mit kleinen Portionen

heißen Wassers nachgespült und jedesmal durchgeblasen, zeitweilig auch der Asbest durch sorgfältiges Klopfen und Neigen des Röhrchens aufgeschüttelt. Mit im ganzen etwa 8 ccm Wasser gelingt es, das Reaktionsgemisch quantitativ in das Elektrolysiergefäß überzuführen (Endreaktion Lackmuspapier). Geringe Mengen von feinem Asbest, die auf diese Weise mit in die Elektrolysierflüssigkeit gelangen, stören, wie die Vorversuche zeigten, die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers nicht. Der Elektrolysierflüssigkeit wurden vor der Elektrolyse noch 3—4 Tropfen konz. Salpetersäure (d = 1,2) zugesetzt. Das Gefäßchen wurde in einen Holzblock eingesetzt (vgl. Zeitschr. für angew. Chemie **27**, 237, 1914) und mit der daselbst beschriebenen Apparatur elektrolysiert (Platinanode auf Glasgestell, Golddrahtkathode 0,1 mm dick ca. 16,5 cm lang, Rotieren, Stromstärke 4—5 Milliampère, Spannung 2,5—3,0 Volt, Dauer ca. 12 Stunden). Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolysierflüssigkeit ohne Unterbrechung des Stromes mittels Tropfröhrchens solange ca. 20%ige Kalilauge zugesetzt, bis alkalische Reaktion eintrat. Hierbei ist zu beachten, daß die Neutralisation möglichst langsam vorgenommen wird, um eine Erwärmung des Gefäßes und des Quecksilberniederschlages zu verhüten. Der Golddraht wurde alsdann auf dem Kathodengestell mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und sorgfältig mittels Pinzette abgenommen, vorsichtig langgestreckt, oben mit einer häkchenartigen Umbiegung zur Aufhängung versehen und an der Nernstwage gewogen. Zur Rückbestimmung der Tara wurde das Quecksilber von dem Golddraht vor dem Gebläse in einem Porzellantiegel absublimiert (vgl. S. 66), nachdem die Goldelektrode sorfältig zusammengewickelt war[1].

Die in Tabelle 4 mitgeteilten Ergebnisse sind auf die folgende Weise ermittelt worden: Die Quecksilbersalz-Lösung (60—100 ccm Vol.) wurde nach S. 67 ausgeschüttelt (ohne Zusatz von Na_2CO_3), das ausgeflockte Hg-Diphenylkarbazon nach S. 71ff. im Bombenröhrchen filtriert, hierin nach S. 73ff. aufgeschlossen und das Reaktionsprodukt unter den angegebenen Bedingungen mikroelektroanalytisch bestimmt.

[1] Über Braunfärbung des Kathodendrahtes nach Absublimieren des Quecksilbers vgl. S. 81f.

Tabelle 4.

Nr.	Erhitzungsdauer in Stunden	Milli-Ampère	Volt	Dauer der Elektrolyse in Stunden	Gegeben mg Hg	Gefunden[1] mg Hg	Differenz	Fehler %
1	4	5	2,5–2,3	6	$0{,}204_6$	$0{,}198_4$	$-0{,}006_2$	3,0
2	4	4–5	2,8	7	$0{,}204_6$	$0{,}191_4$	$-0{,}013_2$	6,4
3	4	4–5	2,5	$5^1/_2$	$0{,}204_6$	$0{,}191_4$	$-0{,}013_2$	6,4
4	5	4,5	2,5–2,8	$14^1/_2$	$0{,}204_6$	$0{,}191_4$	$-0{,}013_2$	6,4
5	6	4–5	2,5–3,0	6	$0{,}204_6$	$0{,}192_3$	$-0{,}012_3$	6,0

Berücksichtigt man die Genauigkeit der Ablesung an der Nernstwage, die nach Donaus[2] früheren, hier aufs neue bestätigten Erfahrungen etwa 0,003 mg (= 0,1 Teilstrich) beträgt, so kann man die obigen Fehlbeträge auf rund 5% reduzieren. In Anbetracht der komplizierten Operationen darf man immerhin die erhaltenen Resultate als brauchbar bezeichnen, sodaß diese Methode auf die Ermittlung der Löslichkeit von Calomel angewendet werden konnte.

Für die Erklärung des Fehlbetrages, der fast konstanten Wert hatte, können — die peinlichste Beachtung aller bei quantitativen Mikrobestimmungen nötigen Sorgfalt vorausgesetzt — die folgenden Momente herangezogen werden: Der Aufschluß nach Carius mußte, analog den allgemeinen Erfahrungen bei der angewandten Temperatur und Zeit, als vollständig angesehen werden. Ebenso war die elektroanalytische Bestimmung nach S. 66 als quantitativ zu bezeichnen. Indessen waren die obigen Versuche, wie die auf S. 80, ohne Berücksichtigung des Einflusses ausgeführt, den $H^{\cdot}$ im Sinne der Gegenreaktion ausüben kann. Vielmehr machten diese Versuche erst darauf aufmerksam, diesem Umstande nähere Beachtung zu schenken.

Versuch.

Die Quecksilbersalz-Lösung (ca. 70 ccm) wurde wie üblich mit ca. 2 ccm Reagens versetzt und nachdem wenige Tropfen einer stark verdünnten Lösung von Natriumkarbonat hinzugefügt;

[1] Die Abweichungen der Anfangs- und Endtara bei dieser Bestimmung betrugen im Durchschnitt 0,1 Teilstrich (vgl. S. 80f.).

[2] Vgl. Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, 1913, S. 42.

nach Zusatz von 1 Tropfen Aluminiumsulfat wurde mit wenig Petroläther überschichtet, ausgeschüttelt, abfiltriert, im Bombenröhrchen erhitzt und das Quecksilber elektrolytisch bestimmt:

1. Versuch:

Erhitzungsdauer 10 Stunden; 24 Stunden elektrolysiert, 6 Milli-Ampère, 2,8—3,0 Volt.
Gegeben $0{,}204_6$ mg Hg, gefunden $0{,}205_3$ mg Hg, Taradifferenz 0,7.

2. Versuch:

Gegeben $0{,}204_6$ mg Hg, gefunden $0{,}202_1$ mg Hg, Taradifferenz 0,6.

Diese beiden Ergebnisse bestätigen in der Tat die obige Vermutung[1]. Bei der Bestimmung des Hg-Gehaltes der Calomellösungen, die auf Grund der Analysenergebnisse in Tabelle 4 vorgenommen wurden, also bevor der noch bleibende Fehler aufgeklärt war, ist leider der Einfluß der Gegenreaktion noch nicht berücksichtigt. Vermutlich ist jedoch der dabei begangene Fehler nicht so hoch anzuschlagen, weil in den Calomellösungen nur die durch Hydrolyse und durch die Reaktion selbst freigewordenen H·-Mengen in Betracht kommen, während die für die Beleganalysen verwendeten Lösungen von ihrer Herstellung her einen Überschuß an H-Ion enthielten (Lackmuspapier gegenüber reagierten allerdings auch diese Lösungen neutral).

VI. Gewichtsanalytische Bestimmung der Löslichkeit von Calomel unter Anwendung der Ausschüttelungsmethode mittels Diphenylkarbazid.

1. Herstellung der Lösungen.

Da Calomelpräparate, wie teilweise längst bekannt ist, infolge nicht zu entfernender Verunreinigungen von der Herstellung her[2], infolge von Alterserscheinungen und Lichteinflüssen oder je nach dem Verteilungszustande abweichendes Verhalten erwarten ließen, wurde auf die Herstellung des Präparates besondere

[1] Der Berechnung bei diesen Versuchen ist die Anfangstara des Golddrahtes zugrunde gelegt, aus dem auf S. 50 angegebenen Grunde; vgl indessen auch S. 81.

[2] Ausführliche Literaturangaben, vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, Bd. 5, 631f., 1912.

Sorgfalt verwandt und von den verschiedenen Möglichkeiten einer präparativen Darstellung der folgenden der Vorzug gegeben:

Ca. 26 g Mercuronitrat (Merck, pro analysi) wurden unter Zusatz von 20 ccm Salpetersäure (d = 1,2) in wenig destilliertem Wasser gelöst und dann in einem großen Jenaer Rundkolben auf 4 Liter verdünnt. Dies entspricht einer Normalität von ca. 1/40. Diese Lösung wurde in zwei 4-Literkolben halbiert. 100 ccm einer 1/1 n. Salzsäurelösung wurden auf 4 Liter verdünnt und in dünnem Strahle aus einer fein ausgezogenen Spitze unter dauerndem Umschütteln zu den Mercuronitratlösungen hinzufließen lassen, bis keine Fällung mehr eintrat. Durch die Anwendung saurer Lösungen sollte von vornherein die Hydrolyse zurückgedrängt werden. Nach weitgehendem Dekantieren wurde das ausgefällte Calomel auf einem großen Büchner-Trichter über quantitativem Filterpapier abgesaugt und solange ausgewaschen, bis die saure Reaktion verschwunden war. Das Präparat wurde dann mit destilliertem Wasser zunächst solange geschüttelt, bis die zusammengeballte Salzmasse wieder flockig geworden war. Sodann wurde abermals abfiltriert und die gleiche Behandlung mit Leitfähigkeitswasser wiederholt: die Salzmasse in Leitfähigkeitswasser aufgenommen, bis zur Flockenbildung geschüttelt, weitgehend dekantiert und auf 4 Liter wieder aufgefüllt. Dieses Dekantieren und Wieder-Auffüllen zu 4 Liter wurde 10 mal wiederholt. Hatte die zweimalige Behandlung mit destilliertem Wasser den Zweck, die überschüssige Säure zu entfernen, so sollten durch die anschließende intensive Behandlung mit Leitfähigkeitswasser Spuren von destilliertem Wasser entfernt werden.

Nach Bereitstellung der erforderlichen Apparate nimmt die Darstellung des Präparates einschließlich des Ausschüttelns etwa 4 Stunden in Anspruch. Nach der letzten Ausschüttelung wurde der flockige Niederschlag möglichst gleichmäßig in 5 Einliterflaschen (Jenaer Glas) verteilt, die vorher mit Chromsäure behandelt und durch gründliches Ausdämpfen gereinigt worden waren. Die Flaschen wurden gleichmäßig mittels Leitfähigkeitswassers auf 1 Liter aufgefüllt, sodaß jede Flasche ca. 5 g Salz enthielt, und in die Schüttelmaschine eingespannt. Letztere führte ungefähr 100 Stöße in der Minute aus. Die Entnahme der Flasche erfolgte nach 2, 4, 8, 16, bezw. 27 Stunden, nach

welcher Zeit die Temperatur der entsprechenden Lösungen wie folgt ermittelt wurde:

15,40°, 16,40°, 17,38°, 16,31°, 17,70°.

Da die erforderlichen Messungen (Bestimmung der Leitfähigkeit, der H·-Ionenkonzentration, die gewichtsanalytische Bestimmung) nicht gleichzeitig oder in unmittelbarem Anschluß an das Ausschütteln ausgeführt werden konnten, so wurde in folgender Weise verfahren: Nach den oben angegebenen Schüttelzeiten wurden die Calomellösungen durch einen mit Asbest beschickten und mit Leitfähigkeitswasser gewaschenen, großen Gooch-Tiegel filtriert, wobei die ersten Anteile des Filtrats verworfen wurden. Die Hauptmenge der Filtrate wurde in Flaschen aus Jenaer Glas gut verschlossen in einem Thermostaten (25°) bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt. Die Aufbewahrung bei höherer Temperatur sollte ein nachträgliches Ausfallen gelöster Salzmengen verhindern. (Nach wochenlangem Hängen im Thermostaten war in den Flaschen ein deutlicher flockiger, weißgrauer Niederschlag zu bemerken).

2. Gewichtsanalytische Ergebnisse und Diskussion.

Von den nach S. 78ff. bereiteten, bei 25° im Thermostaten aufbewahrten Calomellösungen wurden 100 ccm in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyer von 250 ccm Inhalt abpipettiert. Zu dieser Lösung läßt man ca. 1 ccm Diphenylkarbazid (vgl. S. 87) fließen, versetzt mit 1 Tropfen einer 20%igen Aluminiumsulfat-Lösung und überschichtet darauf mit ca. 2 ccm Petroläther bezw. Benzin. Ausschüttlung unter zeitweiligem Kühlen siehe S. 67, Abfiltrieren in das Bombenröhrchen siehe S. 71ff., Zuschmelzen und Erhitzen des letzteren siehe S. 73.

Zur Sicherheit wurde bei den Versuchen mit Calomel stets 9—12 Stunden erhitzt. Öffnen des Bombenrohres siehe S. 72f., Elektrolyse vgl. Zeitschr. für angew. Chemie **27**, 237, 1914.

Die Calomelversuche wurden alle unter den gleichen Bedingungen behandelt: 5—6 Milli-Ampère, 2—3 Volt, Dauer 20—24 Stunden, Behandlung der Elektrode und Absublimieren des Quecksilbers vgl. später.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, unter I sind die Zeiten aufgeführt, nach denen die

Flaschen aus der Schüttelmaschine genommen wurden. Reihe II enthält die beim Abfiltrieren von Calomel gemessenen Temperaturen der Calomellösungen. Unter III sind die Ergebnisse von je 3 Versuchen mitgeteilt, deren Mittelwerte (bezogen auf die in II angegebene Temperatur) unter IV angegeben sind. Zwecks vergleichender Beurteilung der Ergebnisse sind in Reihe V die Werte unter IV mit Hilfe des von F. Kohlrausch (Zeitschr. für phys. Chemie **12**, 241, 1893) angegebenen Temperaturkoeffizienten für die Löslichkeit von Calomel (0,049 = 2,33%, pro 1° in einem Gebiete von 18° herum) auf 18° umgerechnet[1]. Unter VI sind die Werte von Reihe V auf mg Hg_2Cl_2/Liter bezogen:

Tabelle 5.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Zeit in Stunden	Temperatur	mg Hg in 100 ccm	Mittelwert	Mittelwert bei 18°	= mg Hg_2Cl_2/L 18°	Endtara — Anfangstara
2	15,40°	$0{,}114_8$				0,5 Teilstrich
		$0{,}118_5$	$0{,}115_6$	$0{,}123_1$	$1{,}44_6$	0,5 „
		$0{,}113_6$				0,6 „
4	16,40°	$0{,}121_8$				0,4 „
		$0{,}126_4$	$0{,}124_8$	$0{,}129_6$	$1{,}52_6$	0,5 „
		$0{,}126_4$				0,3 „
8	17,38°	$0{,}139_2$				0,4 „
		$0{,}132_2$	$0{,}136_9$	$0{,}138_9$	$1{,}63_5$	0,4 „
		$0{,}139_2$				0,6 „
16	16,31°	$0{,}132_2$				0,4 „
		$0{,}139_2$	$0{,}138_0$	$0{,}143_6$	$1{,}69_0$	0,5 „
		$0{,}142_6$				0,2 „
27	17,70°	$0{,}146_2$				0,4 „
		$0{,}153_1$	$0{,}149_7$	$0{,}150_7$	$1{,}77_8$	0,5 „
		$0{,}149_8$				0,6 „

[1] Wie auf S. 79 angegeben, sind die in Rubrik II angegebenen Temperaturen am Ende der Schüttelzeiten gemessen worden. Da sich die Gleichgewichte möglicherweise sehr langsam einstellen und die Möglichkeit von Temperaturschwankungen während des Schüttelns offen gelassen werden muß, so hat die Umrechnung auf 18° nicht den Charakter einer unbedingt zuverlässigen Korrektur.

Während sich bei elektrolytischen Mikrobestimmungen aus reinen $Hg(NO_3)_2$- bezw. $HgNO_3$-Lösungen die Rücktara des Golddrahtes durch Erhitzen im Porzellantiegel mit einem Teclubrenner innerhalb der Ablesefehler der Nernstwage ohne weiteres wieder erreichen ließ und der Kathodendraht seine mattgelbe Farbe wieder erhielt, stellten sich bei den Calomelbestimmungen sowie bei den Versuchen in Tabelle 4 bei Gegenwart organischer Substanzen (vom Aufschluß im Bombenröhrchen her) Schwierigkeiten ein[1]. Die Golddrahtkathode zeigte nach Absublimieren des Quecksilbers im Porzellantiegel über Teclubrenner, auch nach kurzem Erhitzen über dem Gebläse, einen grauen bis braunschwarzen Überzug, der eine Gewichtszunahme bedingte. Diese Braunfärbungen traten bisweilen besonders stark an den Umbiegungsstellen des Drahtes hervor, also dort, wo die Stromdichte am größten war. Die Stücke zwischen zwei Umbiegungsstellen wurden beim Glühen wieder gelblich, sodaß der Draht wie gelb und braun gestreift aussah. Auch während des Glühens im Tiegel trat diese Erscheinung auf. Bei Behandlung mit warmer verdünnter Salpetersäure verschwand die Bräunung unter Gewichtsabnahme der Elektrode, doch handelte es sich hier höchstwahrscheinlich um eine Auflösung des oberflächlich aufgelockerten Kathodendrahtes. (Der Abdampfrückstand sah gelb aus.)

Es wurde ferner vermutet, daß vielleicht durch Anwesenheit geringer Spuren von Cl' oder durch die Schwefelsäure vom Aufschluß her etwas Platin anodisch gelöst und kathodisch abgeschieden war. Es konnte jedoch in der eingedampften Säurelösung des braunen Überzuges Pt als K_2PtCl_6 mikrochemisch nicht nachgewiesen werden. Jänecke[2] hatte bereits beobachtet, daß sich während der Elektrolyse der Golddraht meist braun färbt, eine Färbung, die auch beim Glühen nicht vollständig verschwindet. Nach einer weiteren Untersuchung hält es Jänecke für wahrscheinlich, daß diese Erscheinung, die eine Gewichtszunahme bedingt, auf absorbierten Wasserstoff[3] zurückzuführen ist. Bereits an anderer Stelle wurde die Vermutung ausgesprochen, daß dieser

[1] Bei diesen Bestimmungen bezw. Berechnungen ist die Anfangstara zugrunde gelegt.

[2] Jänecke, l. c.

[3] Vgl. auch Neumann und Streuntz, Pogg. 46, 443.

Überzug bei Jänecke auf gleichzeitiger Abscheidung von Kupferspuren beruhen kann (vgl. S. 9).

Die oben bereits diskutierten Ergebnisse mit der starken Golddrahtkathode (vgl. S. 48f.) ließen vermuten, daß es sich hier um kleine Quecksilbermengen handelt, die in dem elektrolytisch aufgelockerten Golde mit außerordentlicher Zähigkeit festsitzen, und daß dabei das Erhitzen im Porzellantiegel mittels Teclubrenners nicht genügt, um das Quecksilber aus der festen Lösung Gold—Quecksilber durch Erhitzen zu entfernen, wo Gold in bedeutendem Überschuß und Quecksilber nur in minimaler Konzentration vorhanden ist.

So wurde bei einem fast schwarzen Golddraht nach wiederholtem Glühen im Porzellantiegel über dem Teclubrenner die Zahl 43,8 auf der Skala der Nernstwage abgelesen. Der Draht behielt seine Braunfärbung und sein Gewicht. Darauf wurde derselbe Draht im Rose-Tiegel (mit Schamottemuffel umkleidet) über dem Gebläse 10 Minuten scharf erhitzt. Die Braunfärbung war verschwunden, der Draht hatte sein anfängliches schönes, mattes Gelb wieder erlangt und war bei diesem extremen Fall um 0,6 Teilstrich = 0,0208 mg leichter geworden. Diese Gewichtsabnahme wurde zunächst als nachträgliches Absublimieren von Quecksilber gedeutet und daher bei obigen Berechnungen die Anfangstara zugrunde gelegt. Da aber nicht ausgeschlossen ist, daß sich (ähnlich wie bei der elektrolytischen Abscheidung des Eisens in oxalsaurer Lösung oder wie bei gewissen Bestimmungen aus cyankalischer Lösung) unter den obigen Bedingungen Kohle gleichzeitig mit dem Quecksilber niederschlägt, so würden die obigen Werte einer Korrektur bedürfen. Die Nichtberücksichtigung der Gegenreaktion (vgl. S. 77) bedingt indessen einen Fehler, der in entgegengesetzter Richtung liegt, sodaß beide Fehler sich teilweise kompensieren. Die weitere Aufklärung der Natur dieser braunen Überzüge muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Auch für die von Jänecke beobachtete Braunfärbung ist die gleiche Erklärung möglich, da auch hier infolge Mitdestillierens von teerartigen Produkten organische Verbindungen mit in die Elektrolysierflüssigkeit gelangt sein können.

Den oben mitgeteilten Zahlen über die Löslichkeit von Calomel seien noch einige Bemerkungen angeschlossen:

Obige Angaben über die Löslichkeit von Calomel sind noch nicht als endgültige Werte zu betrachten; ihr Hauptzweck soll sein, zu zeigen, daß die der vorliegenden Arbeit gestellte Aufgabe einer gewichtsanalytischen Bestimmung kleiner Quecksilbermengen, im besonderen bei Gegenwart von Cl', prinzipiell gelöst ist. Bei einer Wiederholung der Bestimmungen würde vor allen Dingen, wie auf S. 76 gezeigt, auf die Einschränkung der Gegenreaktion Gewicht zu legen sein. Der in den vorliegenden Bestimmungen hierdurch bedingte Fehler wird auf ca. 5% geschätzt. Die Differenz zwischen der Anfangs- und Endtara bringt eine Unsicherheit in die Bestimmung, die noch ihrer Aufklärung harrt und jedenfalls eine Korrektur bedingt. Es sind zwecks Überschlags in allen Fällen, wo Abweichungen beobachtet wurden, diese mitgeteilt.

Beim Vergleich der Einzelbestimmungen untereinander fällt das Ansteigen der Werte auf, welches den Anschein erweckt, als ob in den angewandten Zeiten eine Sättigung an Calomel noch nicht erreicht wird (vgl. dagegen Sauer, l. c., wonach die Sättigung in kurzer Zeit eintritt). Dieses langsame Ansteigen könnte möglicherweise als eine Folge verhältnismäßig leichter Oxydierbarkeit von Calomel angesprochen werden[1], ein Fehler, der bei der Herstellung der Lösung hereingekommen ist. Beim Ausschütteln des Calomelniederschlags war zwecks intensiverer Durchmischung in den Schüttelflaschen eine Libelle von ca. 100 ccm Luft belassen worden. Es ist demzufolge nicht unmöglich, daß im Verlauf der ausgedehnteren Schüttelzeiten dieses Luftvolumen auf den Bodenkörper bezw. die Lösung gewirkt hat und so das scheinbare weitere Ansteigen der Löslichkeit durch Bildung von Sublimat bedingt ist. Vielleicht könnte auch an Hydrolyse des Bodenkörpers gedacht werden. Die obige Annahme ist jedoch durch die Leitfähigkeitsversuche (Teil C) wahrscheinlicher gemacht, bei welchen unter Luftabschluß in Gegenwart des Bodenkörpers geschüttelt und innerhalb viel kürzerer Zeit Sättigung erreicht wurde.

[1] Vgl. Fußnote S. 19.

B. Spektralphotometrischer Teil.

I. Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Hg-Mengen in großem Volumen.

1. Prinzip.

Die intensiven violetten Färbungen von Quecksilbersalzlösungen mit Diphenylkarbazid (siehe S. 59) legten den Gedanken nahe, eine der bekannten kolorimetrischen Methoden zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen anzuwenden, allein nach Krüß[1] „ist das Auge nicht imstande, mit größerer Genauigkeit zwei violette Mischfarben in bezug auf ihre Helligkeit miteinander zu vergleichen".

Durch Einzeluntersuchung der Absorptionsspektren und darauf begründete Wahl einer Lichtart, die praktisch nur von der einen Komponente, die zu messen beabsichtigt war, absorbiert wird, ist man imstande die Intensität lediglich dieser einen Farbkomponente und damit die ihr proportionale Konzentration zu ermitteln.

Das Prinzip, auf dem der folgende Versuch einer Bestimmung kleiner gelöster Quecksilbermengen auf spektralphotometrischem Wege beruht, ist kurz das folgende: Da nach Beer die Lichtabsorption einer farbigen Lösung eine Funktion der Konzentration ist, so kann man, vorausgesetzt, daß man die Art dieser funktionellen Abhängigkeit kennt, die unbekannte Konzentration einer Lösung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen dadurch bestimmen, daß man beispielsweise in die ebene Kurve, deren Koordinaten durch bekannte Konzentrationen einerseits und entsprechende Lichtabsorptionen anderseits gegeben sind, die gemessene Lichtabsorption einer Lösung einträgt und aus dem ermittelten Kurvenpunkt die zugehörige Konzentration abliest.

[1] Krüß, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, S. 100, 1909.

Da der in Betracht kommende farbige Stoff bei einer gewissen Quecksilberkonzentration schließlich eine Ausfällung gibt, so war zunächst nur zu zeigen, daß das Beersche Gesetz für das Konzentrationsintervall Gültigkeit hat, bei dem noch keine Ausfällung, sondern nur eine Färbung erfolgt, also für sehr verdünnte Lösungen.

Die absorbierende Schichtdicke war dabei so groß zu wählen, daß das Schwächungsverhältnis eine bequem meßbare Größe wurde. Für die Messungen, die auf Calomel übertragen werden sollten, war es außerdem notwendig, den $Hg^{\cdot}$-Mengen äquivalente Cl'-Mengen hinzuzufügen, um mit Calomel vergleichbare Zahlen zu erhalten.

Zur Ausführung der nachstehenden Untersuchung wurde das Königsche Spektralphotometer in der Neukonstruktion nach F. F. Martens und F. Grünbaum verwandt.

2. Ermittlung der funktionellen Abhängigkeit zwischen $Hg^{\cdot}$-Konzentration und Lichtabsorption unter Voraussetzung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Setzt man

I_0 = eintretende Lichtmenge
I = austretende Lichtmenge
c = Konzentration der Lösung
D = Schichtdicke
E = Extinktionskoeffizient
e = Basis der natürlichen Logarithmen

so ist bekanntlich[1]:

$$I = I_0 \cdot e^{-E \cdot c \cdot D}, \qquad (I)$$

d. h. die Intensität des austretenden Lichtes ist gleich dem Ausdruck $e^{-E \cdot c \cdot D}$ mal Intensität des eintretenden Lichtes, wobei E im allgemeinen von der Temperatur, von der Natur des betreffenden Stoffs, von der Wellenlänge des angewandten Lichtes abhängen wird.

---

[1] Vgl. Rudorf, Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **3**, 429, 1906.

Gleichung (I) logarithmiert, ergibt:

$$\ln \frac{I_0}{I} = E \cdot c \cdot D. \qquad (II)$$

Aus der Meßmethode nach Martens und Grünbaum (l. c.) folgt anderseits für das Schwächungsverhältnis:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{x} \cdot \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}, \qquad (III)$$

wobei x eine Konstante bedeutet, die dem Umstande Rechnung trägt, daß in dem vorliegenden Falle die Lösungen nicht direkt verglichen, sondern gegen eine $CuSO_4$-Lösung von bestimmter, bei allen Versuchen gleich gehaltener Konzentration und Schichtdicke gemessen wurden.

Aus der Kombination der beiden Beziehungen (II) und (III) ergibt sich:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \ln \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi} \right)$$

$$= \text{Mod} \log \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi} \right)$$

$$= c \cdot (E \cdot D) \qquad (I)$$

$$c = \frac{\text{Mod}}{(E \cdot D)} \left[\log \frac{1}{x} + \log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi} \right],$$

oder

$$\frac{\text{Mod}}{E \cdot D} \cdot \log \frac{1}{x} = A$$

$$\frac{\text{Mod}}{E \cdot D} = B$$

$$c = A + B \cdot \log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi},$$

d. h. die Konzentration c ist eine lineare Funktion von $\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$.

Es kam zunächst darauf an, zu zeigen, inwieweit die Voraussetzung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für den Hg-Diphenylkarbazon-Farbstoff zutrifft, inwieweit also c und $\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$ die Koordinaten einer Geraden repräsentieren.

3. Apparatur und Lösungen.

Das Spektralphotometer befand sich in einem Zimmer, das verdunkelt werden konnte, und war nach seiner Einstellung auf einem Tisch stabil befestigt. Das vordere Ende des Beleuchtungsapparates ragte durch den Ausschnitt eines etwa 90 cm hohen Lichtschirmes, der den Apparat gegen die Lichtquelle hin abschloß und das beobachtende Auge schützte. Benutzt wurden die Beobachtungsrohre von mittlerer Länge (innerer Durchmesser 30 mm, Länge 130 mm, Inhalt 85 ccm) von denen das eine, das als Vergleichsrohr diente, ständig mit einer empirischen $CuSO_4$-Lösung gefüllt war.

Als Lichtquelle[1] wurde eine Uviollampe von Zeiß (Länge 60 cm) verwandt, nachdem festgestellt worden war, daß das Grün von 546 $\mu\mu$ von dem Karbazonfarbstoff sehr weitgehend absorbiert wird, während in den angewandten Mengen das Diphenylkarbazid selbst kaum Absorption zeigte. Zur Speisung der Lampe diente die 110 Volt-Leitung. Die Stromstärke wurde auf 2,5 Ampère gehalten. Ablesungen wurden erst gemacht, nachdem die Lampe ca. 10 Minuten gebrannt hatte, um Schwankungen in der Lichtintensität auszuschalten, die sich anfänglich einstellten, wenn die Lampe noch nicht gleichmäßig temperiert war. Die Uviollampe war in geigneter Fassung in senkrechter Stellung auf dem Tisch festgeschraubt und konnte in ihrer Lage, aus der sie beim Zünden gebracht werden mußte, durch einen Anschlag genau wieder fixiert werden.

Das Reagens (symmetrisches Diphenylkarbazid von Kahlbaum) wurde nach Ménière[2] zweimal aus Aceton umkristallisiert; 0,5 g wurden in 200 g reinem, frisch destilliertem Alkohol bei ca. 40° gelöst. Diese Lösung bildete eine helle rötlich gelbe Flüssigkeit, die am Licht oder infolge Oxydation durch Luftsauerstoff schwach nachzudunkeln schien[3]. Deswegen wurde das Reagens in einer dunklen Flasche aufbewahrt, auf der eine Ostwaldsche Eichpipette von 2 ccm Inhalt montiert war nach Art der Titriervorrichtungen, sodaß die Entnahme von je 2 ccm Reagens bequem und genau

[1] Über die Verwendung von homogenem Licht vgl. l. c.

[2] Ménière, Comp. Rend. **146**, 754, 1908.

[3] Vgl. auch L. Brandt, Zeitschr. für analyt. Chemie **53**, 37, 1914.

erfolgen konnte und eine Änderung des Gehaltes insbesondere durch Verdunsten nicht zu befürchten war.

Mercuronitratlösungen.

Die Stammlösung, die zur Bereitung der Verdünnungen diente, war wiederholt elektroanalytisch bestimmt worden (0,1960 g Hg in 10 ccm). 10 ccm dieser Lösung brauchten zur Neutralisation 6,62 n/10 ccm $Ba(OH)_2$, d. h. die Stammlösung war in bezug auf $H^{\cdot}$ 0,0662 normal. Durch geeignete, genaue Verdünnungen mit destilliertem Wasser wurden Lösungen hergestellt, die, um 0,1 mg Hg-Gehalt ansteigend, 1,0 bis 2,4 mg Hg/L enthielten. Die Aufbewahrung der Lösungen erfolgte in ausgedämpften Flaschen aus Jenaer Glas, soweit sie (vgl. später) nicht unmittelbar nach ihrer Herstellung verwendet und dann verworfen wurden.

4. Experimentelle Bestätigung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für den Hg-Diphenylkarbazonfarbstoff.

Es handelte sich darum nachzuprüfen, inwieweit das Beersche Gesetz auf das Hg-Diphenylkarbazon anwendbar ist. Ein Vergleichsversuch von Mercuronitratlösungen mit einer Calomellösung lehrte, daß als Meßbereich für Calomel etwa Konzentrationen von 1,0—2,0 mg Hg/L in Frage kamen, weshalb auch im wesentlichen dieses Intervall untersucht wurde. Ein freiwilliges Ausfallen des Farbstoffes war bei diesen Verdünnungen nicht beobachtet worden. Die entsprechenden Verdünnungen wurden nach den Angaben unter 3. hergestellt. Als konstante Vergleichslösung diente eine $CuSO_4$-Lösung, die während der Dauer der ganzen Untersuchung in dem einen Beobachtungsrohr (Rohr I) belassen wurde. Das den Farbstoff enthaltende Rohr II wurde mit Rohr I zweimal ausgewechselt und stets alle 4 Quadranten je dreimal abgelesen, sodaß für jeden Winkel 12 bezw. 24[1] Ablesungen in Frage kommen. Es sei ein Beispiel der Berechnung[2] und Ablesung angeführt:

[1] Den Grund für die Wiederholung der Messung in der Ausgangslage siehe S. 92.

[2] Über ausführliche Darlegung der Berechnung sei auf Ann. Phys. **12**, 998, 1903 verwiesen.

A		B		C[1]		D	E	F
r. II	l. I	r. I	l. II	r. II	l. I	Mittelwerte von A und C	Winkeldifferenzen unter D gegenüber 180° bezw. 360°	Winkeldifferenzen unter B gegenüber 180° bezw. 360°
	44,3		59,5		46,6			
	6		5		6			
	7		0		2			
Mittel	44,5		59,3		46,5	45,5	45,5	59,3
	133,5		119,4		132,0			
	5		4		2		180,0	180,0
	8		118,9		4		−132,9	−119,2
Mittel	133,6		119,2		132,2	132,9	47,1	60,8
	225,3		238,6		227,6			
	5		239,1		3		226,4	239,0
	8		2		1		−180,0	−180,0
Mittel	225,5		239,0		227,3	226,4	46,4	59,0
	314,0		300,4		313,1			
	0		6		0		360,0	360,0
	5		7		3		−313,7	−300,6
Mittel	314,2		300,6		313,1	313,7	46,3	59,4

Mittelwert von F = 59,63
= 59° 38′
= φ

Mittelwert von E = 46,33
= 46° 20′
= ψ

$$\log \text{ tang } \varphi = 10{,}232$$
$$\log \text{ tang } \psi = 10{,}020$$
$$+0{,}212$$

$$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi} = \log \frac{I_0}{I} + \text{konst.}$$

[1] Über die konstanten Abweichungen der Winkelwerte in C gegenüber A siehe später.

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 6 zusammengestellt und in Kurve I und II eingetragen.

Tabelle 6.

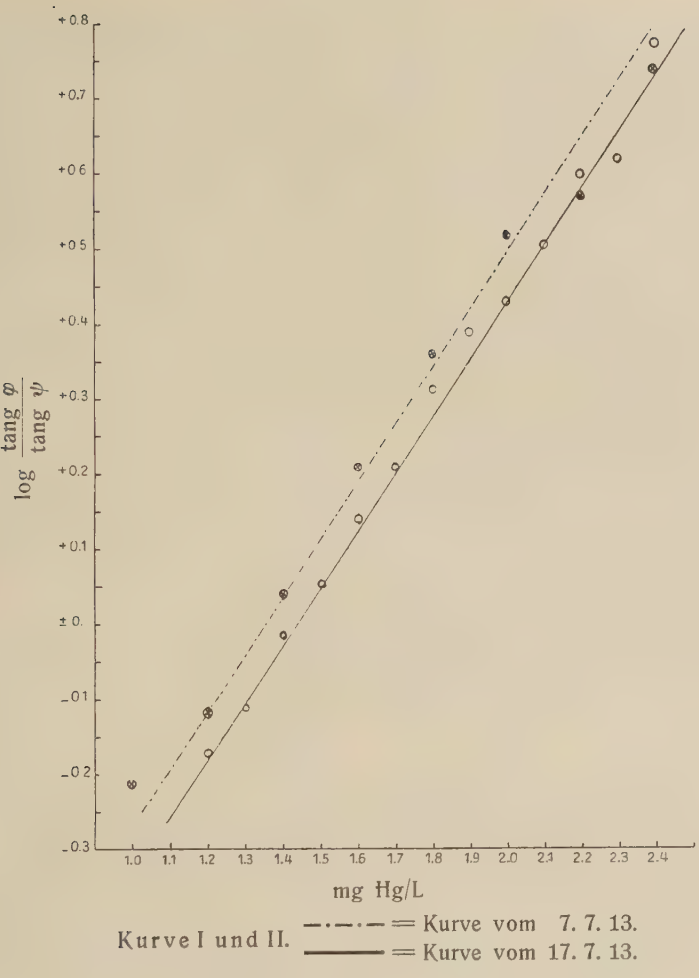
mg Hg/L	7. 7. 13 $\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$ [1]	17. 7. 13 $\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$
1,0	—	−0,212
1,1	—	—
1,2	−0,172	−0,123
1,3	−0,109	—
1,4	−0,016	+0,041
1,5	+0,052	—
1,6	+0,142	+0,212
1,7	+0,211	—
1,8	+0,315	+0,358
1,9	+0,392	—
2,0	+0,428	+0,518
2,1	+0,505	—
2,2	+0,602	+0,573
2,3	+0,618	—
2,4	+0,778	+0,740

Um subjektive Ablesefehler möglichst zu vermeiden, wurden erst Lösungen mit ungeradzahligem Quecksilbergehalt bestimmt und dann die dazwischen liegenden geradzahligen.

Es ist aus der Kurve I ersichtlich, daß in dem Intervall von 1,2—2,0 die Voraussetzung erfüllt ist und die ermittelten Punkte nahezu auf einer Geraden liegen. Bei höheren Konzentrationen wurden größere Abweichungen beobachtet, die sich auch bei späteren Messungen wiederholten.

[1] Schwächungsverhältnis und der Logarithmus der Tangenten der ermittelten Winkelwerte stehen, wie oben bereits abgeleitet, in der Beziehung:

$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi} + \text{konst.}$$



Kurve I und II. — · — · — = Kurve vom 7. 7. 13.
——— = Kurve vom 17. 7. 13.

5. Prüfung der Reproduzierbarkeit der Kurve.

Beim Vergleich der Winkelwerte, die nach dem zweitmaligen Auswechseln ermittelt wurden (d. h. nachdem die beiden Rohre wieder in ihre Anfangslage zurückgebracht worden waren), mit den unmittelbar zu Anfang ermittelten Werten, die beide theoretisch übereinstimmen müßten, wurden bei allen Messungen in dem gleichen Sinne liegende Differenzen festgestellt (vgl. Zahlenbeispiel).

Eine Betrachtung der Zahlen lehrt, daß das Schwächungsverhältnis bei der zweiten Messung kleiner ist, d. h. also, daß während der Messung, die für eine Konzentration ungefähr 15 Minuten dauerte, ein langsames Verblassen des Farbstoffes wohl infolge von Koagulation eingetreten war. Bei den späteren Messungen wurde daher die Zeit der Ablesung möglichst konstant gehalten und unmittelbar nach der Herstellung der Lösung gemessen.

Während der weiteren Messungen, welche angestellt wurden, um zu prüfen, inwieweit die erhaltenen Werte reproduzierbar sind, wurden oft unregelmäßige Schwankungen beobachtet. Eine genauere Verfolgung dieser Erscheinung ließ vermuten, daß Temperaturdifferenzen eine Rolle spielen. Ein darauf gerichteter Versuch bestätigte diese Vermutung.

Es wurde eine $HgNO_3$-Lösung von mittlerer Konzentration (1,6 mg/L) gemessen. Die Temperaturen der Lösungen unmittelbar vor der Messung betrugen:

Temperatur	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$
16,20°	+ 0,292
19,95°	+ 0,196
23,47°	+ 0,141

Die entsprechenden Logarithmen zeigen, daß der Temperatureinfluß nicht unbeträchtlich ist. Es wurden daher bei den entscheidenden Versuchen die Temperaturen vor und nach der Messung ermittelt (die Maximalabweichung von der mittleren Temperatur für Kurve IV betrug 0,5°). Die gefundenen Differenzen liegen in dem Sinne, daß sie wahrscheinlich durch rascheres Verblassen bei höheren Temperaturen bedingt sind.

Eine der später ermittelten Kurven (III) ist sowohl unkorrigiert wiedergegeben als auch zum besseren Vergleich auf eine Normaltemperatur von 20° reduziert. Die erforderliche Korrektur wurde aus den obigen Messungen graphisch zu 0,01 für 0,1° ermittelt. Bei Meßtemperaturen über 20° war sie positiv, bei solchen unter 20° negativ anzubringen.

Obwohl bei den folgenden Versuchen die Temperatur möglichst konstant gehalten wurde und die Messung unmittelbar

nach Vermischen erfolgte, zeigten sich nicht unbeträchtliche Abweichungen, wenn eine Mercuronitratlösung benutzt wurde, die schon längere Zeit gestanden hatte. Um diese Veränderung festzulegen, die nur im Verhalten der Hg-Salzlösung selbst begründet sein konnte, wurde eine Mercuronitratlösung mittlerer Konzentration nach verschiedenen Zeiten, von der Herstellung aus der Stammlösung gerechnet, gemessen.

mg Hg/L	Zeit der Messung	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$
1,6	sofort nach Herstellung	+0,142
1,6	nach 24 Stunden	+0,032
1,6	nach 3 Tagen	±0,000
2,2	sofort	+0,602
2,2	nach 24 Stunden	+0,453

Die Abweichungen vom Anfangswert liegen in der Richtung, daß nach längerem Stehen die Hg-Salzlösungen scheinbar schwächer geworden sind. Diese Erscheinung steht offenbar damit in Zusammenhang, daß sich infolge Hydrolyse nach und nach Oxysalze bilden, die nicht mehr oder zum mindestens nur sehr langsam mit dem Farbstoff reagieren[1].

Der Einfluß des Säuregehaltes, der an dieser Stelle ebenfalls (vgl. auch S. 61) beobachtet wurde, wurde dadurch ausgeschaltet, daß alle Lösungen in bezug auf $H^{\cdot}$ auf derselben Normalität gehalten wurden.

mg Hg/L	ccm 2n HNO_3 auf 100 ccm Lösung	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$
2,0	2	−0,146
2,0	1	+0,046
2,0	0,25	+0,144

Auch das Reagens selbst äußerte auf die Itensität der Färbung einen schwachen Einfluß und zwar blaßt die Farbe, wie folgende Tabelle ergibt, bei vermehrtem Zusatz wieder ab.

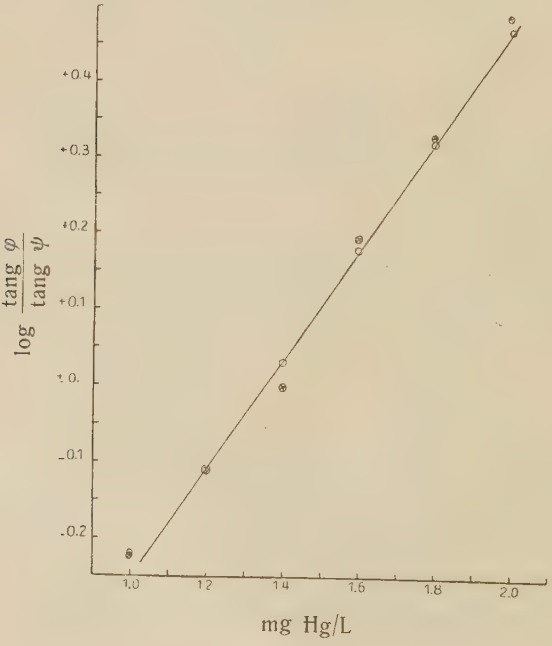
[1] Verdünnte Lösungen von Mercuronitrat, die einige Wochen gestanden hatten, zeigten einen feinen, grauflockigen Belag auf dem Flaschenboden.

mg Hg/L	ccm Reagens	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$
2,0	2	+0,453
2,0	3	+0,400

Nachdem alle diese Umstände durch Einzeluntersuchung festgelegt worden waren, wurde unter möglichster Konstanthaltung der maßgebenden Verhältnisse zur eigentlichen Messung geschritten.

Die Mercuronitratlösungen wurden unmittelbar vor der Messung mit temperiertem Wasser hergestellt, 100 ccm davon mit 2 ccm Reagens versetzt (vgl. S. 87) und sofort nach dem Durchmischen gemessen, sodaß die Messung einer Serie innerhalb eines Vormittags beendet wurde.

Spätere Wiederholung unter denselben Verhältnissen ergab befriedigende Übereinstimmung, wie die beiden Kurven I und II vom 7. 7. und 17. 7. 13 zeigen. Die Abweichungen betragen schätzungsweise auf Hg übertragen 0,08 mg bei Mengen von 1,2—2,2 mg/L, ohne Berücksichtigung der Differenzen vom Temperaturmittel.



Kurve III.
Einfluß der Temperatur-Korrektur.

Kurve vom 30. 7. 13.

× = unkorrigiert.
○ = korrigiert.

6. Ermittlung der Eichkurve.

Um mit Calomel vergleichbare Werte zu erhalten, war es weiterhin notwendig, den Einfluß von Cl′ festzustellen. Die obigen Messungen wurden deshalb wiederholt mit der Variation, daß in allen Fällen die äquivalenten Mengen Cl′ als HCl zugegeben wurden unter entsprechender Berücksichtigung der H′-Menge. Mehrere zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Messungen lieferten befriedigende Werte, vgl. Tabelle 7 und Kurven III und IV.

Tabelle 7.

Nr.	Versuchszeiten	mg Hg/L	Ablesung $\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$	Temperatur-Mittel vor und nach Ablesung °	Korrektur auf 20°	Korrigierter Wert (20°)
1	24. 7. 13.	1,0	−0,238	20,3	+0,030	−0,268
2		1,2	−0,096	20,35	+0,035	−0,131
3		1,4	−0,015	20,1	+0,010	−0,025
4		1,6	+0,144	19,9	−0,010	+0,134
5		1,8	+0,271	19,65	−0,035	+0,236
6		2,0	+0,366	19,60	−0,040	+0,326
				Mittel 19,8		
7	29. 7. 13.	1,0	−0,296	20,2	+0,020	−0,316
8		1,2	−0,201	20,0	±0	−0,201
9		1,4	−0,037	20,4	+0,040	−0,071
10		1,6	+0,076	20,2	+0,020	+0,096
11		1,8	+0,229	20,4	+0,080	+0,269
12		2,0	+0,438	20,5	+0,050	+0,483
				Mittel 20,3		
13	30. 7. 13.[1]	1,0	−0,224	19,95	−0,005	−0,219
14		1,2	−0,097	19,95	−0,005	−0,096
15		1,4	+0,013	19,85	−0,015	+0,028
16		1,6	+0,197	19,80	−0,020	+0,177
17		1,8	+0,329	19,90	−0,010	+0,319
18		2,0	+0,472	20,2	+0,020	+0,492
				Mittel 19,9		

[1] Vgl. Kurve III.

Mittelwerte.

Mittel aus Nr.	mg Hg/L	unkorrigiert	korrigiert auf 20°
1, 7, 13	1,0	−0,253	−0,268
2, 8, 14	1,2	−0,131	−0,141
3, 9, 15	1,4	−0,013	−0,023
4, 10, 16	1,6	+0,139	+0,136
5, 11, 17	1,8	+0,276	+0,275
6, 12, 18	2,0	+0,425	+0,434

Größte Temperatur-Abweichung von der mittleren Temperatur; Messung vom

24. 7. 13. $\pm$ 0,5°
29. 7. 13. $\pm$ 0,2°
30. 7. 13. $\pm$ 0,1°

Mittlerer Fehler der Einzelmessung

log $\pm$ 0,005.

Mittlerer Fehler des Mittelwertes

log $\pm$ 0,001,

das entspricht einer Hg-Menge von ca. 0,01 mg Hg, also einer Genauigkeit von ca. 1% bei den angewandten Hg-Mengen.

Die noch vorhandenen Abweichungen der Einzelmessungen, die wohl zum größten Teil auf Kosten der nicht völlig übereinstimmenden Temperatur zu setzen sind, betrugen auf Hg übertragen 0,05 mg bei den oben angegebenen Mengen (1,0 bis 2,0 mg/L). Außerdem ist es möglich, daß die fremden Ionen einen geringen Einfluß geltend machen, analog einer Beobachtung an Mercurinitratlösung und Sublimat, welche unter sonst gleichen Verhältnissen mit Diphenylkarbazid eine geringe Nuancierung der Farbe zeigen. Die Absorptionsspektren würden darüber Auskunft geben.

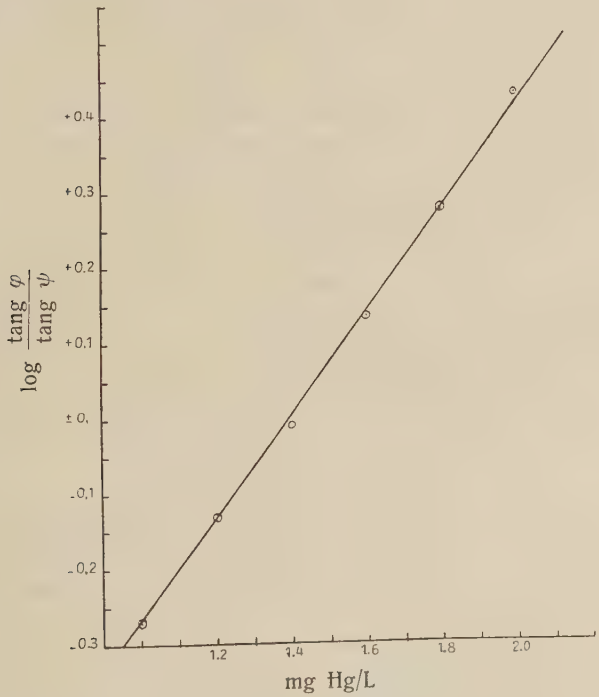
Die Ermittlung einer unbekannten Hg·-Konzentration von der Größenordnung 1—2 mg/L auf spektralphotometrischem Wege ist nach obigen Untersuchungen möglich, und wenn den hervorgehobenen Einflüssen genügend Beachtung geschenkt und durch

Wiederholung die Zuverlässigkeit der Einzelmessungen vergrößert wird, ist eine Genauigkeit bis zu ca. 0,01 mg Hg bei den oben angewandten Mengen zu erreichen (mittlerer Beobachtungsfehler auf Hg übertragen).

Durch Zusatz von Na_2CO_3 läßt sich möglicherweise der Einfluß von Wasserstoffion von vornherein einschränken und die dadurch etwas komplizierte Herstellung der Vergleichslösungen unter Einhaltung derselben Normalität vereinfachen.

Eine provisorische Messung mit einer Calomellösung, die allerdings nicht mit der Sorgfalt bereitet war, wie die nach S. 78 hergestellte, ergab eine Hg-Menge von ca. 1,56 mg/L. Die Abweichung gegenüber den gewichtsanalytischen Werten (siehe S. 80) ist vermutlich auf geringen Sublimatgehalt zurückzuführen.

Es ist geplant, diese Präzisionsmessungen bei gleichzeitiger Wiederholung der gewichtsanalytischen Bestimmungen nach S. 79ff. auszuführen.



Kurve IV. Aus den Mittelwerten der auf 20° korrigierten Daten in Tabelle 7, Seite 95/96.

II.
Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der gesättigten Calomellösung.

1. Einleitung.

Die Bestimmung der $H^{\cdot}$-Konzentration in der gesättigten Calomellösung beruht auf der E. Salmschen „Studie über Indikatoren[1]". Dem kolorimetrischen Vergleiche mit bloßem Auge wurde die genauere Messung unter Anwendung des König-Martens'schen Spektralphotometers vorgezogen[2]. Friedenthal[3] und Salm[4] hatten sich bereits früher mit der kolorimetrischen Bestimmung von $H^{\cdot}$-Konzentrationen beschäftigt und eine Anzahl von Indikatoren nach den zugehörigen $H^{\cdot}$-Konzentrationen, bei welchen ihr Farbenumschlag eintrat, in eine Reihe geordnet. Diese Vergleichsskala hat 17 Stufen, die nach fallenden Zehner-Potenzen des $H^{\cdot}$-Gehaltes geordnet sind. Zur Herstellung von Lösungen mit definierten $H^{\cdot}$-Konzentrationen dienten, insoweit als noch mehr oder weniger ausgesprochen sauere bezw. alkalische Reaktionen in Frage kamen, HCl- bezw. KOH-Lösungen. In der Nähe des Neutralpunktes hingegen verwendete Salm Mischungen der verschiedenen Natriumphosphate, von denen das Natriumdihydrophosphat zufolge des Zerfalls

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^{\cdot} + H_2PO_4'$$
$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + HPO_4''$$

schwach sauer reagiert, während das Dinatriumphosphat schwach alkalisch ist zufolge der Hydrolyse:

$$Na_2HPO_4 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + HPO_4''$$
$$HPO_4'' + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4' + OH'$$

Die Wasserstoffionenkonzentration dieser sowie aller übrigen aufs sorgfältigste hergestellten Lösungen wurde von Salm durch Messung der elektromotorischen Kraft mittels Wasserstoff-

[1] Zeitschr. für phys. Chemie **57**, 471, 1907.
[2] Ann. der Phys. **12**, 984, 1903.
[3] Zeitschr. für elektr. Chemie **10**, 114, 1904.
[4] Zeitschr. für elektr. Chemie **10**, 342, 1904; ebenda **12**, 99, 1906.

konzentrationsketten ausgewertet. So betrug die Wasserstoffionenkonzentration für n/10 NaH_2PO_4 rund $1{,}10^{-5}$ Grammatom $H^{\cdot}$, die der n/10 Na_2HPO_4 etwa $1{,}10^{-9}$. Durch Mischung beider Lösungen in verschiedenen Verhältnissen wurden die übrigen Stufen mit dazwischen liegenden Wasserstoffionenkonzentrationen hergestellt und ebenfalls elektromotorisch ihr $H^{\cdot}$-Gehalt bestimmt. Mit Bezug auf die Versuchsanordnung sowie die Messungsergebnisse sei hier auf die Originalarbeit von Salm verwiesen (l. c.).

Die Ermittlung einer unbestimmten $H^{\cdot}$-Konzentration geschieht dann einfach kolorimetrisch in der Weise, daß man die zu prüfende Lösung mit den verschiedenen Indikatoren versetzt. Man kann auf diese Weise für die zu ermittelnde $H^{\cdot}$-Konzentration stets zwei Indikatoren finden, deren Umschlagspunkt die betreffende $H^{\cdot}$-Konzentration einschließt.

Der Bereich zwischen den Stufen $1{,}10^{-5}$ bis $1{,}10^{-9}$, der für die folgenden Untersuchungen in engere Wahl kam, umfaßte die Lösungen der zwei Natriumphosphate, die Salm wie folgt elektromotorisch bestimmt hatte:

1/10 norm. $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ $\quad 9{,}3 \cdot 10^{-5}$ norm. $H^{\cdot}$

1/10 norm. $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ $\quad 1{,}3 \cdot 10^{-9}$ norm. $H^{\cdot}$.

Es sei hier ein Teil der Tabelle aus dem Original angeführt:

Stufe		Zusammensetzung der Lösung	Gemessene $H^{\cdot}$-Konzentration
V	$1{,}10^{-5}$ norm. $H^{\cdot}$	1/10 norm. NaH_2PO_4	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$ norm. $H^{\cdot}$
VI	$1{,}10^{-6}$ „ „	850 NaH_2PO_4 + 1/10 n. + 150 Na_2HPO_4	$9{,}7 \cdot 10^{-7}$ „ „
VII	$1{,}10^{-7}$ „ „	450 NaH_2PO_4 + 1/10 n. + 550 Na_2HPO_4	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$ „ „
VIII	$1{,}10^{-8}$ „ „	50 NaH_2PO_4 + 1/10 n. + 950 Na_2HPO_4	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$ „ „
IX	$1{,}10^{-9}$ „ „	1/10 norm. Na_2HPO_4	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$ „ „

Hierbei bedeuten die Wasserstoffionenkonzentrationen mittlere Werte aus zahlreichen, untereinander gut übereinstimmenden Messungen mit wiederholt erneuten Lösungen. Für den einfachen kolorimetrischen Vergleich, den Salm zunächst im Auge hat, sind die Daten für die elektromotorisch gefundenen Werte der H·-Konzentrationen abgerundet worden. Bei der endgültigen spektralphotometrischen Bestimmung mußte jedoch auf die genauen Werte zurückgegriffen werden.

2. Vorversuche.

In welcher Weise sich Calomellösung zunächst rein kolorimetrisch in die Salmsche Reihe eingliedert, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Es wurden nach der unten folgenden Tabelle Indikatoren[1] hergestellt unter Anwendung von je 0,05 g Substanz auf ein Gesamtvolumen von 50 ccm. Die Lösungen wurden in braunen Flaschen mit eingeschliffenen Tropfröhrchen (Gummihütchen) aufbewahrt. Für die vergleichenden Handversuche zur Feststellung, welcher Indikator für die vorliegenden Zwecke am geeignetesten war, wurden je 10 ccm Wasser und 10 ccm gesättigter Calomellösung in Reagenzgläsern mit einem Tropfen Indikatorlösung versetzt und rein qualitativ miteinander verglichen.

		Zusammensetzung der Indikatoren		Vergleichende Färbung	
		Alkohol ccm	Wasser ccm	in Wasser	in gesättigter Calomellösung
1	Mauveïn	50	—	violett	violett
2	Kongorot	5	45	scharlach	scharlach
3	Alizarin-sulfosaures Na	—	50	braun	rötlich
4	Rosolsäure . . .	20	30	rosa	hellbräunlich
5	Phenolphtalein . .	50	—	farblos	farblos
6	α-Naphtholbenzoin	50	—	bräunlichgelb	bräunlichgelb

Bei (3) Calomel trat anfangs eine Mischfarbe auf. In (4) waren anfänglich beide Lösungen bräunlich.

[1] Genauere Angaben über die Zusammensetzung der verwendeten Indikatoren finden sich weder bei Salm noch bei F. Glaser (Indikatoren, Wiesbaden 1901). Mit Ausnahme des Kongorot (Kahlbaum) waren alle Präparate von der Firma Dr. G. Grübler & Co. Leipzig geliefert worden.

Es ging aus diesen Versuchen hervor, daß alizarinsulfosaures Natrium ev. auch Rosolsäure für die vorliegende Untersuchung geeignet war.

Nach Herstellung der Na-Phosphatgemische (vgl. Salm und auch S. 99) in den Stufen V—VIII wurden die Vorversuche in der Weise erweitert, daß je 10 ccm dieser Lösungen sowie 10 ccm gesättigter Calomellösung mit 1 Tropfen Reagens versetzt, rein kolorimetrisch die Farbnuance verglichen und nach den Salmschen Angaben die zu untersuchende Lösung eingegliedert wurde.

Stufe	V	VI	VII	VIII	Wasser	Calomel
Alizarin-sulfosaures Na	grün	bräunlich rot	rötlich	rötlich	rot	bräunlich rot
Rosolsäure	hell-bräunlich	hell-bräunlich Stich ins Rosa	rosa	rötlich	rot	bräunlich mit Stich ins Rosa

Es ist hier gezeigt, daß die H·-Konzentration der gesättigten Calomellösung zwischen $1{,}10^{-5}$ und $1{,}10^{-6}$ liegt. Für die beabsichtigte photometrische Messung wurde das alizarinsulfosaure Natrium vorgezogen, weil das Absorptionsmaximum der einen Farbkomponente und das Minimum für die andere für Hg-Licht 546 $\mu\mu$ nahe zusammenfallen.

3. Grundlagen der beabsichtigten spektralphotometrischen Meßmethode.

Um über den Zustand des gelösten Calomels einen klaren Einblick zu gewinnen, war es nötig, den H·-Gehalt der gesättigten Calomellösung zu bestimmen. Die Eingliederung in die Salmsche Reihe ergab, daß Leitfähigkeitswasser und Calomellösung in dasselbe Intervall fallen, sodaß es wünschenswert war, einen genauen Wert zu interpolieren. Der leitende Gedanke bei dem beabsichtigten Verfahren gründete sich darauf, daß die Änderung der Indikatorfärbung nicht eine plötzliche ist, also die Umwandlung der einen Indikatorkomponente in die andere nicht sprungweise, sondern diese Umwandlung stetig und in funktioneller Abhängigkeit von

der H·-Konzentration erfolgt, was durch spektralphotometrische Vorversuche wahrscheinlich gemacht war. Die nächste Aufgabe mußte daher sein, quantitativ nachzuprüfen, inwieweit die obige Voraussetzung zutraf. Für den vorliegenden Indikator (alizarinsulfosaures Natrium) ließ sich dieser Nachweis ziemlich leicht führen, da die Absorptionsmaxima der beiden Indikatormodifikationen soweit auseinander liegen, daß eine Messung beider in derselben Lösung nacheinander bei passend gewählter Lichtquelle bequem durchzuführen und damit eine Verfolgung der gegenseitigen Konzentrationsverschiebungen bei variierter H·-Konzentration der Lösung möglich war.

Zur experimentellen Nachprüfung dieses stetigen Übergangs wurden verschiedene Lösungen mit definierter H·-Konzentration (hergestellt nach Salm) mit einer konstanten Indikatormenge versetzt und die Konzentration der roten Indikatormodifikation in den verschiedenen Lösungen bzw. das ihr bis auf eine Konstante proportionale Schwächungsverhältnis für Quecksilberlicht spektralphotometrisch (546 $\mu\mu$) gemessen. (Näheres siehe S. 88.) Es ergab sich Kurve VIII, wobei als Abszissen die Logarithmen der H·-Konzentration und als Ordinaten das Schwächungsverhältnis $\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$ aufgetragen wurde. Es zeigte sich, daß in der Tat zwischen der H·-Konzentration und der Konzentration der roten Indikatorkomponente eine stetige Funktionsbeziehung besteht, welche für das bei Calomellösungen in Betracht kommende Gebiet ein Interpolieren der Zwischenwerte mit ausreichender Genauigkeit gestattet. Für die gelb-grüne Indikatormodifikation folgte eine analoge Beziehung, da ihre Menge als Differenz gegen die Gesamtindikatormenge (etwa in Molprozenten der roten Modifikation ausgedrückt) jeweils abzuleiten ist. Man beschränkte sich daher darauf, für diese Modifikation die Funktionsbeziehung am Spektralphotometer qualitativ zu erweisen. Nähere Einzelheiten so wie Diskussion vgl. die folgenden Kapitel.

4. Ermittlung der H·-Konzentration der gesättigten Calomellösung auf spektralphotometrischem Wege.

Durch die Salmsche Arbeit sind die Beziehungen zwischen den H·-Konzentrationen und den Färbungen bestimmter Indikatoren

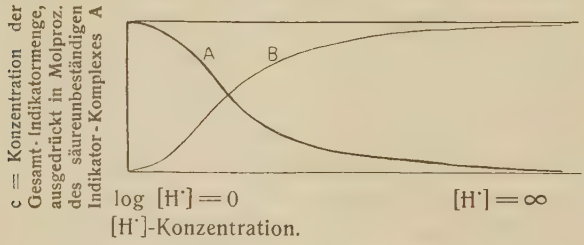
festgelegt. Anderseits gestatten die Salmschen Angaben, durch einfache Verdünnung bezw. Vermischung Normallösungen von ganz bestimmten H'-Konzentrationen durch ein Intervall von 17 Konzentrationsstufen herzustellen. Von diesen Fixpunkten ausgehend, ist es leicht möglich, durch Übertragung der photometrischen Meßmethode zu einer kontinuierlichen Kurve zu gelangen.

Der bei einem beliebigen Indikator auftretende Farbumschlag läßt sich dadurch erklären, daß bei seinem Umschlagspunkt die eine mehr oder weniger intensiv gefärbte Indikatorkomponente, die durch ihr Absorptionsspektrum zu charakterisieren ist, sich praktisch vollständig in eine andere Farbkomponente umlagert, die durch ein anderes charakteristisches Absorptionsspektrum ausgezeichnet ist. Wie man aus den Massenwirkungsgleichungen (siehe weiter unten) durch graphische Verfolgung der Funktionsbeziehungen leicht ermitteln kann, handelt es sich dabei um kontinuierliche Übergänge, und die durch das Auge fixierten Umschlagspunkte entsprechen lediglich den steilsten Anstiegs- bezw. Abfallsgebieten der Kurven.

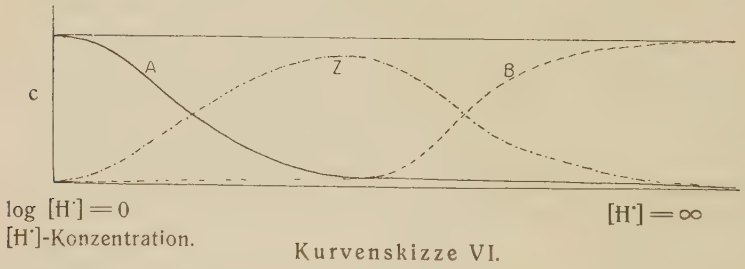
Es ist im vorliegenden Falle der Einfachheit halber an der Annahme von nur zwei Farbkomponenten festgehalten worden. Die Annahme, daß bei der Umlagerung des Indikators aus dem Anfangszustand A (vgl. Skizze V) in den Endzustand B mehrere, ev. auch gefärbte Zwischenphasen durchlaufen werden, ändert prinzipiell an den Verhältnissen nichts. Beispielsweise kann man sich unter Annahme von nur einem Zwischenprodukt Z ein Bild der zu erwartenden Kurve machen, wenn man das in jenem einfachsten Fall ermittelte Kurvenbild zweimal aneinander setzt. (Vgl. Skizze VI).

Unter der obigen, vereinfachenden Annahme ergibt sich das Folgende: Die jeweils auftretende Färbung setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, nämlich aus den Färbungen der Umlagerungsprodukte des Indikators, deren Menge schwanken kann zwischen Null und einem Werte c, wenn c die gesamte zugesetzte Indikatormenge (in irgend einem Maß, etwa in Molprozenten der Ausgangskomponente ausgedrückt) bezeichnet. Je nachdem das eine oder das andere Umlagerungsprodukt mehr oder weniger intensiv gefärbt ist und je nach dem Abstand der Absorptionsmaxima beider Komponenten wird das Auge infolge seiner sub-

jektiven Unempfindlichkeit für verschiedene Farben den Umschlagspunkt anders fixieren. Ist das Auge für beide Farben gleich empfindlich, so wird es als Umschlag den Punkt angeben, bei dem von jedem Umlagerungsprodukt praktisch ungefähr 50% vorhanden sind, während bei anderen Stoffen, wie bei Phenolphtaleïn, wo nur das eine Umlagerungsprodukt gefärbt ist, das Auge den Umschlagspunkt an eine ganz andere Stelle verlegt, nämlich an den Punkt, bei welchem dieses Umlagerungsprodukt (hier der rote Farbstoff) praktisch in der Konzentration 0 vorhanden ist. Da es in der vorliegenden Arbeit darauf ankam, die H·-Konzentration der Calomellösung nicht nur zwischen Zehner-



Kurven-Skizze V.



Kurvenskizze VI.

potenzen von H·-Konzentrationen einzuschließen, wie sie durch die Salmschen Messungen festliegen, sondern möglichst genaue Werte zu interpolieren, wurde von dem kolorimetrischen Vergleich abgesehen und aus der Salmschen Arbeit nur die Verdünnungsskala entnommen mit ihren elektrometrisch ermittelten H·-Konzentrationen. Es braucht in diesem Fall nur die Menge des einen Umlagerungsproduktes gemessen zu werden. (Die des anderen ist als Differenz gegen c gegeben.) Da ein genaues Photometrieren nur mit einfarbigem Licht möglich ist (vgl. Rudorf,

Lichtabsorption in Lösungen, S. 11, ferner Krüß, Quantitative Spektralanalyse, S. 108), so kam es darauf an, für die Messung eine Lichtart zu wählen, die von dem einen Umlagerungsprodukt praktisch nicht absorbiert wurde, dagegen für das andere im Maximum der Absorption lag, sodaß also die vorliegende Kurve die jeweilige Konzentration des einen Farbkomplexes wiedergibt.

Der Handversuch S. 97 lehrte, daß die H·-Konzentration einer Calomellösung, wie zu erwarten war, in die Salmschen Stufen nahe dem Neutralpunkt fiel. Als Indikator wurde alizarinsulfosaures Natrium verwendet, weil dessen Absorptionskurve in der Nähe des Neutralpunktes die stärkste Krümmung erwarten ließ. Bei der gewählten Schichtdicke von ca. 25 cm und der verwandten konstanten Indikatormenge von 1 ccm wurde als geeignetes Licht Quecksilberlicht von der Wellenlänge 546 $\mu\mu$ gewählt, das von dem rotgelben Farbstoff sehr stark, vom gelbgrünen praktisch nicht absorbiert wird.

5. Diskussion der Kurve.

Tragen wir als Abszissen die H·-Konzentrationen auf und als Ordinaten die zugehörigen Konzentrationen der Indikatorkomponente (gemessen etwa in Molprozenten der Ausgangskomponente, deren Menge = c gesetzt sei), so wird für die säureunbeständige Indikatorkomponente A bei einer H·-Konzentration gleich Null der zugehörige Konzentrationswert gleich c, und für die H·-Konzentration unendlich der zugehörige Ordinatenwert gleich Null. Die Konzentration c ist zwar keine der direkten Messung zugängliche Größe, vielmehr läßt sich nur ihre proportionale Größe, das Schwächungsverhältnis $\frac{I}{I_0}$, ermitteln bezw. bei Verwendung des König-Martens'schen Spektral-Photometers der Wert $\log \frac{\operatorname{tang} \varphi}{\operatorname{tang} \psi}$ direkt bestimmen. Unter entsprechender Wahl der Ordinateneinheit kann man den Proportionalitätsfaktor jedoch stets gleich Eins setzen[1]. Wenn man die Menge der Indikator-

[1] Da unter Voraussetzung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes die Konzentration c dem Schwächungsverhältnis $\frac{I}{I_0}$ proportional ist, bezw. der durch Messung bestimmbaren Größe $\log \frac{\operatorname{tang} \varphi}{\operatorname{tang} \psi}$, bedeutet diese Annahme nichts anders, als daß der Proportionalitätsfaktor gleich eins gesetzt ist.

komponente B ebenfalls auf Molprozente der Ausgangskomponente A berechnet, kann man ihren Wert aus der Differenz von A gegen c ablesen (d. h. $B = c - A$), sodaß also die Messung des einen Produktes zur Charakterisierung genügt. Das ergibt sich auch aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes[1] auf die Reaktionsgleichung[2]

$$mA + pH^{\cdot} \rightleftarrows nB.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{[A]^m \cdot [H^{\cdot}]^p}{[B]^n} = k_1. \qquad (I)$$

Analog ergibt sich aus:

$$mA \rightleftarrows nB + pOH'$$

$$\frac{[B]^n \cdot [OH']^p}{[A]^m} = k_2. \qquad (II)$$

Gleichungen (I) und (II) besagen infolge der Relation

$$[H^{\cdot}] \cdot [OH'] = k_1 \cdot k_2 = k$$

dasselbe, was sich auch durch einfache Multiplikation ergibt.

Hierbei bedeutet A die Konzentration des in basischer, B die des in saurer Lösung beständigen Komplexes.

Zur Diskussion der zu erwartenden Kurve wählen wir den einfachsten, möglichen Fall:

$$m = n = p = 1.$$

Aus der Beziehung (I) erhellt durch Ersatz:

$$B = c - A$$

---

[1] Auch hier würde die Annahme von Zwischenlagerungsprodukten eine prinzipielle Änderung des Gedankenganges nicht bedingen. Jedes selbständige Zwischenprodukt würde einfach durch eine weitere Massenwirkungsgleichung zu charakterisieren sein.

[2] Über den Mechanismus des Indikatorumschlags (Umlagerung zwischen zwei valenzisomeren Salzen) vgl. besonders A. Hantzsch, Ber. 1913, Nr. 7, 1537. An den obigen Gleichgewichtsbeziehungen wird durch die Annahme, daß A bezw. B nicht selbst die intensiv gefärbten Stoffe sind, sondern erst durch intramolekulare Umlagerung in die intensiv gefärbten Stoffe übergehen (A' bezw. B'), prinzipiell nichts geändert, da aus der Beziehung $A \rightleftarrows A'$ einfach folgt:

$$[A] = [A'] \cdot \text{konst.}$$

nach geringer Umformung

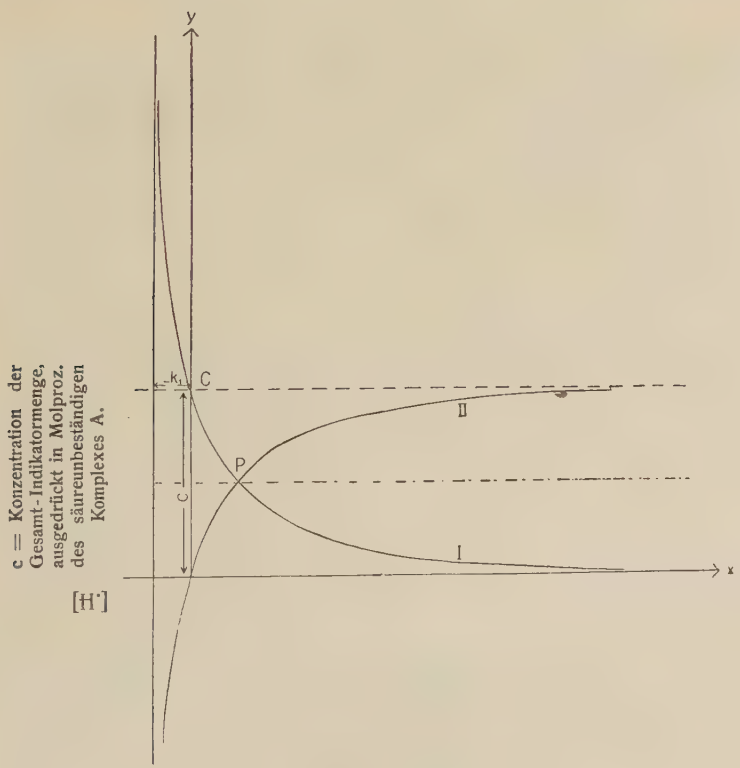
$$([H^{\cdot}] + k_1) \cdot [A] = k_1 \cdot c. \qquad \text{(III)}$$

Tragen wir die Werte der H·-Konzentration als Abszissen (vgl. Kurve VII) die von A als Ordinaten auf, so erhält man eine gleichseitige positive Hyperbel, deren Asymptoten die x-Achse und die Parallele zur y-Achse im Abstande $-k_1$ sind, und die die y-Achse im Punkte $A = c$ schneidet.

Aus (III) ergibt sich analog durch Ersatz von $A = c - B$ und durch geringe Umformung:

$$([H^{\cdot}] + k_1) \cdot ([B] - c) = -k_1 c.$$

Diese Kurve ist ebenfalls eine gleichseitige, jedoch negative Hyperbel, deren Asymptoten eine Parallele zur x-Achse im Abstand c und eine Parallele zur y-Achse im Abstand $-k_1$ sind;



Kurve VII.

diese Hyperbel geht durch den Koordinaten-Anfangspunkt, liegt jedoch in bezug auf ihre Asymptoten als Achsen in dem negativen Quadranten und stellt somit das Spiegelbild der zuerst genannten Hyperbel dar, wenn eine der x-Achse parallele Ebene im Abstand $\frac{c}{2}$ von der x-Achse senkrecht der Zeichenebene als Spiegelungsebene gewählt ist.

Als Umschlagspunkt (P) würde sich hiernach zweckmäßigerweise der Punkt definieren lassen, bei dem je 50% der zugesetzten Indikatormenge umgesetzt sind.

Falls die Beziehungen zwischen A und B komplizierter sind, und deren Molekularfaktoren in (I) und (II) als Exponenten auftreten, geht die Symmetrie der beiden Kurven zu den Achsen der obigen Hyperbeln verloren; das Spiegelbildverhältnis bleibt jedoch bestehen.

6. Experimentelle Ermittlung der Kurve.

Die Herstellung der Na-Phosphatlösungen (reine Präparate von Kahlbaum) mittels Leitfähigkeitswassers (Kahlbaum) unter Verwendung von Flaschen aus Jenaer Glas erfolgte genau nach den Salmschen Angaben (vgl. S. 99).

Bereitung der Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium vgl. S. 100.

Zur Untersuchung wurden die nach S. 78 hergestellten Calomellösungen verwandt.

Über die Aufstellung des Spektralphotometers und Berechnung vgl. S. 87 und S. 89. Als Lichtquelle diente eine neue Zeiß'sche Hg-Lampe (Länge 60 cm), die bei diesen Versuchen mit 3,3 Ampère brannte. Für die vorliegenden Messungen wurden die längsten Beobachtungsrohre (Länge 25 cm, innerer Durchmesser 2,5 cm, Inhalt ca. 185 ccm) verwandt. In dem Vergleichsrohre befand sich dauernd eine empirische stark verdünnte Kobaltnitratlösung.

Die zu messende Lösung wurde in einem Meßkolben nach Zusatz von 1 ccm Indikatorlösung auf 200 ccm aufgefüllt. Das Meßrohr wurde darauf mit einigen Kubikzentimetern dieser Lösung wiederholt ausgespült, dann aufgefüllt, verschlossen und photometriert. Diese Lösungen sind durchaus beständig, da nach

ca. 24 Stunden dieselben Winkelwerte mit einem mittleren Fehler von $\pm 0{,}3^0$ abgelesen wurden. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (ca. 19°) vorgenommen.

Tabelle 8.

Kurvenpunkt	Stufe $[H^\cdot]$	von Salm elektrometrisch gemessenes $[H^\cdot]$	$= \log [H^\cdot]$	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$
1	V $(1{,}10^{-5})$	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$	$\log = 0{,}968-6 = -5{,}032$	$-0{,}085$
2	VI $(1{,}10^{-6})$	$9{,}7 \cdot 10^{-7}$	$\log = 0{,}987-7 = -6{,}013$	$+1{,}007$
3	VII $(1{,}10^{-7})$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	$\log = 0{,}176-7 = -6{,}824$	$+1{,}499$
4	VIII $(1{,}10^{-8})$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	$\log = 0{,}000-8 = -8{,}000$	$+1{,}616$

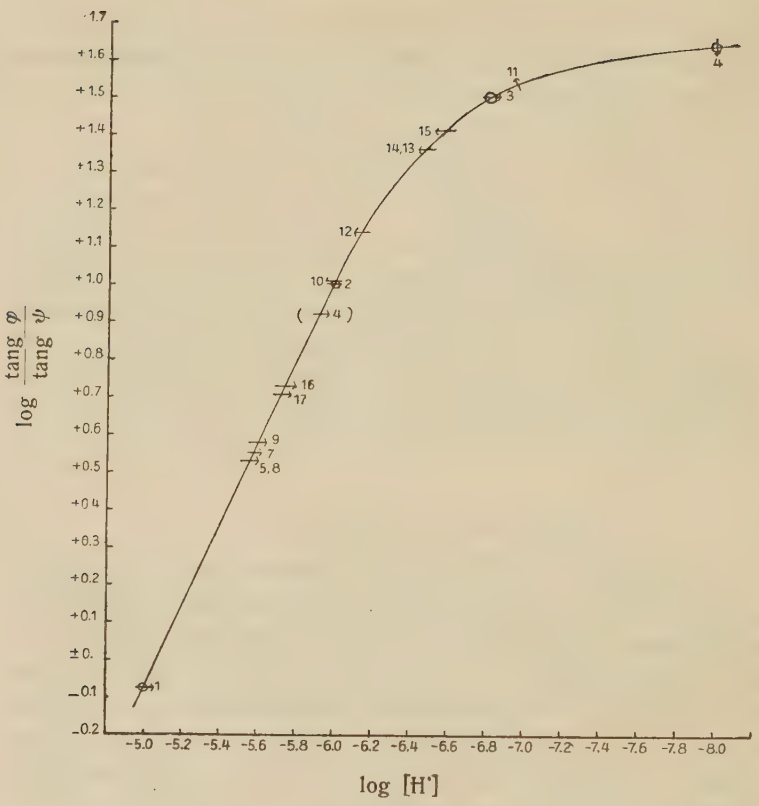
7. Graphische Darstellung der Kurve.

Bei der graphischen Darstellung der Kurve wurden aus zeichnerischen Gründen als Abszissen nicht die $H^\cdot$-Konzentrationen selbst, sondern deren dekadische Logarithmen aufgetragen. $y = c$ wird natürlich gleichfalls erst für $[H^\cdot] = \infty$ erreicht. Der Teil der Kurve mit $[H^\cdot] < 1$ wird sehr stark auseinandergezogen, während anderseits der Teil mit $[H^\cdot] > 1$ etwas zusammengeschoben erscheint. Trägt man dann statt der fallenden $H^\cdot$-Konzentrationen die steigenden OH'-Konzentrationen auf, so entspricht dies einer Vertauschung der Kurven I und II, vgl. Kurve VII.

Die Betrachtungen, die in bezug auf die Gleichungen (I) und (II) über die $H^\cdot$-Konzentration angestellt worden sind, gelten in gleicher Weise auch für die OH'-Konzentrationen. Die beiden Kurven I und II werden dann einfach vertauscht. Berücksichtigt man dann weiter, daß man statt steigender OH'-Konzentration fallende $H^\cdot$-Konzentration eintragen kann, so erhellt leicht, daß das folgende, auf photometrischem Wege ermittelte Bild der Kurve den Erwartungen entspricht.

Kurve VIII.

Die Zahlen an den Kurvenpunkten beziehen sich auf die in Tabelle 8, 9, 10 entsprechend bezeichneten Messungen.



Kurve VIII.

Punkt 1—4 = Eichpunkte nach den Salmschen Stufen.
„ 5—9 = Calomellösungen (definiert).
„ 10—15 = dgl. (nicht definiert).
„ 16—17 = Leitfähigkeitswasser bei 16° bezw. 25°.

8. Eingliederung der für Calomel gemessenen Werte in die Eichkurve.

Zur Messung an Calomellösungen wurden, wie bereits erwähnt, die nach S. 78 hergestellten Lösungen verwandt, die ermittelten Schwächungsverhältnisse auf der Eichkurve eingetragen und auf der Abszisse die entsprechenden Wasserstoffionkonzentrationen abgelesen.

Die Werte $\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$ für die gesättigten Calomellösungen bezw. deren auf den Abszissen abgelesenen H·-Konzentrationen betrugen:

Tabelle 9.

Kurvenpunkt	Schütteldauer Stunden	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$	H·-Konzentration
5	2	+0,531	$2{,}6_8 \cdot 10^{-6}$
6	4	+0,923	$1{,}1_7 \cdot 10^{-6}$
7	8	+0,548	$2{,}5_7 \cdot 10^{-6}$
8	16	+0,530	$2{,}6_8 \cdot 10^{-6}$
9	27	+0,573	$2{,}4_5 \cdot 10^{-6}$

Der 2. Wert fällt heraus, wahrscheinlich zufolge einer zufälligen Verunreinigung. Punkt 7 dürfte wohl als Mittelwert gelten.

Messungen von Calomellösungen[1], die von ihrer Bereitung her teils mit, teils ohne Niederschlag im Tageslicht bezw. im Dunkel gestanden hatten, zeigten ausschließlich eine beträchtlich niedrigere [H·], und zwar waren diese Lösungen ziemlich lange Zeit (vom 21. 6. 13 bis 15. 1. 14) in Flaschen aus gewöhnlichem Glas aufbewahrt worden. Die gefundenen Werte lassen eine gesetzmäßige Abhängigkeit (Lichteinflüsse, Schütteldauer, Bodenkörper) nicht erkennen. Die relativ hohen [OH·] dieser Lösungen hängen wahrscheinlich mit der Aufnahme von Alkali aus dem Glase zusammen.

In der folgenden Tabelle sind einige Werte zusammengestellt.

Tabelle 10.

Kurvenpunkt	Mit, ohne Niederschlag	Im Dunkeln Im Tageslicht aufbewahrt	Schüttel-dauer in Stunden	Bemerkungen	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$
10	ohne	dunkel	8	—	+1,046
11	„	„	4	—	+1,530
12	mit	„	8	Lösung filtriert	+1,136
13	„	„	16	„ „	+1,563
14	„	„	4	„ dekantiert	+1,363
15	„	Tageslicht	2	„ filtriert	+1,405

[1] Diese zu späteren Versuchen verwandten Lösungen waren, ähnlich wie die auf S. 78, bereitet worden, jedoch unter Verwendung von gewöhnlichem, destilliertem Wasser.

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch die H·-Konzentration des in Tabelle 8 und 9 angewandten reinen Leitfähigkeitswassers nach der gleichen Methode wie folgt bestimmt:

Kurvenpunkt	Temperatur	$\log \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } \psi}$	[H·]
16	16°	+0,732	$1{,}7_4 \cdot 10^{-6}$
17	25°	+0,710	$1{,}8_2 \cdot 10^{-6}$

C. Leitfähigkeitsmessungen.

Speziell für die Ermittlung der Löslichkeit von Calomel wurden auch Leitfähigkeitsmessungen herangezogen. Es sind von F. Kohlrausch[1] bereits derartige Daten mitgeteilt worden. Zur Ergänzung der von Ley und Heimbucher[2] ausgeführten Untersuchung, deren elektromotorisch ermitteltes Ergebnis ca. um eine Zehnerpotenz niedriger ausfiel als der von Kohlrausch durch Leitfähigkeitsmessungen gefundene Löslichkeitswert (vgl. Tabelle am Schluß) wurde Herr Prof. W. Böttger veranlaßt, Leitfähigkeitsmessungen mit den von oben genannten Autoren benutzten Calomelpräparaten auszuführen, um diese beträchtliche Differenz aufzuklären. Die Ergebnisse der von Herrn Prof. W. Böttger bereits im Jahre 1904 ausgeführten Messungen sowie einige von mir im Jahre 1914 ermittelte Werte an einem anderen Präparat seien hier kurz mitgeteilt.

Untersucht wurden von Böttger zwei Präparate von Ley und Heimbucher. Das mit I bezeichnete war aus Mercuronitratlösung bei etwa 70° mittels HCl ausgefällt worden; bei II liegen Angaben über die Herstellung nicht vor. Die von Böttger ausgeführten Messungen wurden sämtlich mit Bodenkörper ausgeführt, während die von mir ermittelten Werte mit den nach S. 78 hergestellten Calomellösungen gefunden wurden, also an Lösungen ohne Bodenkörper. In bezug auf die Methode sei auf die ausführliche Darlegung von Böttger[3] verwiesen und bemerkt, daß für die von mir wiederholten Versuche dieselbe Apparatur verwandt wurde.

---

[1] F. Kohlrausch, Zeitschr. für phys. Chemie **12**, 204, 1893; **44**, 217, 1897; **64**, 150, 1908.

[2] Ley und Heimbucher, Zeitsch. für Elektrochemie **10**, 301, 1904.

[3] Böttger, Zeitschr. für phys. Chemie **46**, 528—44.

Für die Ermittlung der Leitfähigkeit des angewandten Wassers war in allen Fällen ein besonderes Leitfähigkeitsgefäß mit blanken Elektroden benutzt worden, sodaß trotz des beträchtlichen Zeitintervalls zwischen beiden Untersuchungen die Messungen vergleichbar sind.

Die Böttgerschen Daten sind besonders auch dadurch von Interesse, daß sie gestatten ein Urteil über die Schnelligkeit der Gleichgewichtseinstellung zu gewinnen. Ferner ist aus den Einzelmessungen ersichtlich, inwieweit sich die Beteiligung von (den Bodenkörper von der Herstellung her) verunreinigenden Elektrolyten bei der Leitfähigkeit bemerkbar macht, wie beispielsweise aus der folgenden Messungsserie hervorgeht:

Präparat II	Zeit des Rotierens	Temperatur	$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} \cdot 10^6$
		25,10°	1,197	
1. Aufguß	vor Rotieren			2,615
	nach 15′ „			4,547
	+ 1h 25′ „			4,656
	+ 3h 4′ „	25,08°		5,183
	+ 1h 50′ „			5,493
	+ 53′ „			5,623
	+ 8h „			6,369
	+ 2h 27′ „			6,628
	+ 1h 2′ „			6,710
	+ 2h 38′ „			6,869
	+ 2h 20′ „			7,066
				kein Endwert
			1,024	
2. Aufguß	vor Rotieren			2,616
	nach 1h 40′ „	25,08°		4,003
	+ 1h 43′ „			4,088
	+10h „			4,530
	+ 9h 30′ „			4,861
	+13h 30′ „			5,566
	+ 9h „			5,695
	+ 2h „			5,762
				kein Endwert

Präparat II	Zeit des Rotierens	Temperatur	$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} \cdot 10^6$
			1,088	
3. Aufguß	vor Rotieren			2,774
	nach 30′ „			3,479
	+ 1h 55′ „			3,560
	+ 2h 12′ „			3,568
	+ 2h 30′ „			3,564
	+ 1h 45′ „			3,567
	+13h 30′ „			3,563
	+ 1h „			**3,654**
			1,046	
4. Aufguß	vor Rotieren			2,518
	nach 31′ „			3,531
	+ 30′ „			3,570
	+ 30′ „			3,574
	+ 3h 30′ „			3,610
	+ 2h „			**3,611**
	+17h 30′ „	25,06°		3,623

Als ein wesentliches Ergebnis sei hier vorausgenommen, daß in der allgemein üblichen Methode, den Endwert der Leitfähigkeit als Differenz gegen den Wasserwert zu ermitteln, ein prinzipieller Fehler gesehen werden muß. Die Versuche mit gewöhnlichem destilliertem Wasser und mit Leitfähigkeitswasser zeigen deutlich, daß das benutzte Wasser einen beträchtlichen Einfluß auf jene Differenz und damit auf den daraus abgeleiteten Löslichkeitswert ausübt, ein Fehler, der um so mehr ins Gewicht fällt, je kleiner die absolute Löslichkeit des gemessenen Salzes ist, wie die folgenden Versuche zeigen:

Präparat I mit Leitfähigkeitswasser unter Rotieren im Thermostat bei 25,06° geschüttelt ($\varkappa$ in reziproken Ohm angegeben als Mittel aus mehreren Messungen).

	Zeit des Rotierens	$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} - \varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	Bemerkungen
		1,079			
1. Aufguß	60′		3,595	2,516	
2. „	2h 12′		3,635	2,556	unmittelbar n. 1. Aufguß ausgeführt.
		1,038			neue Wassermessung.
3. „	1h 20′		3,620	2,582	Bodenkörper wie bei 1 und 2.
4. „	2h		3,642	2,604	unmittelbar nach 3 ausgeführt.
				Mittel 2,564	

Unter Belassung desselben Bodenkörpers wurde mit destilliertem Wasser aufgegossen:

	Zeit des Rotierens	$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} - \varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$
1. Aufguß	1h 36′	4,043	5,290	1,247
	1h 42′		5,302	1,259
				Mittel 1,253

Die absoluten Leitfähigkeiten (Mittelwerte) stehen im Verhältnis 1:2.

In der folgenden Übersicht sind die Ergebnisse mitgeteilt:

A. Leitfähigkeitsmessungen in Gegenwart des Bodenkörpers.

Präparat I	Zeit des Rotierens	Temperatur	$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} - \varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	Bemerkungen
I. Serie		25,10°			
1. Aufguß	4h 2′		1,447	—	$\varkappa$ steigt dauernd an: kein Endwert.
2. „	2h 26′		1,371	2,415	nach weiteren 2 Std. keine Änderung.
3. „	1h 35′	25,08°	1,344	2,407	
II. Serie					
1. Aufguß	1h	25,08°	1,079	2,516	
2. „	2h 12′		1,079	2,556	
3. „	1h 20′		1,038	2,582	
4. „	2h	25,06°	1,038	2,604	
				Mittel 2,513	

Präparat II	Zeit des Rotierens	Temperatur	$\varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$	$\varkappa_{HgCl} - \varkappa_{H_2O} \cdot 10^2$	Bemerkungen
I. Serie					
1. Aufguß	ca. 24^h	25,08°	1,197	(3,3—5,8)	kein Endwert.
2. „	ca. 50^h	25,08°	1,024	(2,0—4,7)	desgl.
3. „	4^h 37′		1,088	2,476	auch n. 16^h konst.
4. „	5^h		1,046	2,565	„ „ 17^h konst.
5. „	6^h 31′	25,16°	1,026	2,557	infolge Temp.-Erhöhg. vorher übersättigt.
6. „	4^h 22′	25,06°	0,946	2,569	
7. „	2^h 20′	25,04°	1,191	2,472	neues Wasser verwandt.
				Mittel 2,528	
II. Serie					
1. Aufguß	ca. 8^h	25,06°	1,144	ca. 2,8	kein Endwert.
2. „	6^h 15′		1,182	2,453	
3. „	5^h 55′	25,06°	1,080	2,539	
4. „	2^h		1,080	2,604	unmittelbar n. 3. Aufguß.
				Mittel 2,532	

B. Leitfähigkeitsmessungen ohne Bodenkörper.

Verwendet wurden die nach S. 78 hergestellten Lösungen, die bei 25,40° im Thermostaten aufbewahrt und auch bei dieser Temperatur gemessen wurden. Der Wasserwert wurde als Mittel aus 3 unabhängigen Messungen gefunden zu $1{,}257 \cdot 10^{-6}$. Die Leitfähigkeitsdaten der Messungen sind das Mittel aus je 3 voneinander unabhängigen Messungen:

	Schütteldauer bei Herstellung der Lösung	$\varkappa_{HgCl} \cdot 10^6$			$\varkappa_{HgCl} - \varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$
		I. Serie	II. Serie	Mittel	
1	2^h	3,600	3,640	3,620	2,363
2	4^h	3,435	3,550	3,492	2,235
3	8^h	6.962	6,629	6,797	5,540
4	16^h	3,501	3,452	3,477	2,220
5	27^h	3,577	3.613	3,585	2,328

Wie man sieht, fällt Wert 3 ganz heraus, wahrscheinlich infolge einer Verunreinigung der Lösung bei der Herstellung, während die übrigen Daten zufriedenstellend übereinstimmen.

Im folgenden ist eine kurze Zusammenstellung der Leitfähigkeitsdaten für die gesättigte Calomellösung (in abgerundeten Werten) gegeben.

	Temperatur	$\varkappa_{HgCl} - \varkappa_{H_2O} \cdot 10^6$
Kohlrausch	18,03°	1,42
„	24,62°	2,13
Böttger	25,07°	2,52
Heinze	25,40°	2,28

Die Übereinstimmung der ermittelten Daten untereinander ist durchaus zufriedenstellend; die Abweichungen sind wohl hauptsächlich auf die bestehenden Temperaturdifferenzen zurückzuführen[1]. Die Einflüsse, die hier außerdem eine Rolle spielen können (Verunreinigung des Materials, Beschaffenheit des Wassers, Über- und Untersättigungszustände, Korngröße, Hydrolyse des gelösten Stoffs und des Bodenkörpers, Eigenleitvermögen des letzteren, Glaslöslichkeit, Temperatureinflüsse usw.), sind bereits von Kohlrausch (l. c.) zur Genüge hervorgehoben worden. Einer exakten Berechnung der Leitfähigkeits- in Löslichkeitsdaten steht u. a. auch die Unsicherheit über die Überführungszahl des Quecksilbers im Wege.

Die rechnerische Auswertung dieser Ergebnisse in Verbindung mit den gewichtsanalytischen bezw. spektralphotometrischen Resultaten bleibt einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Um einen Blick über die Unsicherheit der bis jetzt vorliegenden Bestimmungen der Löslichkeit von Calomel zu geben,

[1] Bekanntlich wächst die Löslichkeit mit der Temperatur; „bei weitem am stärksten bei AgCl und HgCl“ (Kohlrausch, Zeitschr. für phys. Chemie **12**, 239, 1893). Kohlrausch gibt auch eine Korrekturformel an, die sich indessen nur auf Temperaturen um 18° herum bezieht. Für die Löslichkeit von Calomel $2{,}13 \cdot 10^{-6}$ bei 24,62° würde sich nach dieser Formel $2{,}20 \cdot 10^{-6}$ bei 25° ergeben. Wie ersichtlich liegt diese Temperaturkorrektur innerhalb des Fehlers, mit dem die verwendeten Wasserwerte behaftet sind.

sei hier zum Schlusse eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten unter kurzer Charakterisierung der betreffenden Methode angeführt; die Ergebnisse zeigen, daß die bestehenden Differenzen wohl kaum auf zufällige, sondern auf prinzipielle Fehler der einzelnen Bestimmungsart zurückzuführen sind.

Löslichkeitsbestimmungen von Calomel.

	Methode	Autoren	Temperatur	Löslichkeit in Mol/L	Löslichkeit mg Hg/L
1	Berechnung	Bodländer Sherill	Z.-T. 25°	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$ HgCl $0{,}96 \cdot 10^{-6}$ Hg_2Cl_2	0,87 0,45
2	Elektromotorische Messungen	Behrend Ogg Ley und Heimbucher	Z.-T. 17° 18° 20°	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$ $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ 0,72 bezw. $0{,}79 \cdot 10^{-6}$ Hg_2Cl_2	0,75 0,5 0,34 bezw. 0,37
3	Beobachtung des Tyndallphänomens			Sichtbarkeitsgrenze	
		Górski	Z.-T.	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	(0,48)
		Guchmann	Z.-T.	ca. $1{,}5 \cdot 10^{-5}$	ca. 2,5
		Luigi Rolla	17—18°	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	0,9
4	Leitfähigkeitsmessungen			Leitvermögen	
		Kohlrausch		bei 18,3° : $1{,}42 \cdot 10^{-6}$	ca. 2,5[1]
		Kohlrausch		bei 24,62° : $2{,}13 \cdot 10^{-6}$	
		Böttger		bei ca. 25,07° : $2{,}52 \cdot 10^{-6}$	
		Heinze		bei 25,40° : $2{,}28 \cdot 10^{-6}$	
5	Gewichtsanalytische Bestimmungen	Heinze	ca. 18°		bei 18° ca. 1,5
6	Spektralphotometrische Bestimmungen	Heinze	ca. 18°		ca. 1,56

R. Bodländer[2] berechnete die Löslichkeit von Calomel „wenigstens der Größenordnung nach“ aus den Beziehungen

[1] F. Kohlrausch, Zeitschr. für phys. Chemie **64**, 150, 1908. „Die Zahlen können um reichlich die Hälfte falsch sein, da man über den Zustand der Lösung nichts weiß.“

[2] Zeitschr. für phys. Chemie **27**, 62, 1898; Zeitschr. für anorg. Chemie **20**, 459, 1899.

zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von (stark dissoziierten) Elektrolyten unter Berücksichtigung der Zersetzungsspannungen und unter Heranziehung der Thomsonschen Regel $Es = \frac{Q}{230}$ (Es = Zersetzungsspannung, Q = Bildungswärme).

M. S. Sherill[1] wertete die Löslichkeit von Calomel in wässriger Lösung rechnerisch auf Grund einer Untersuchung von Archibald und Richards[2] über die Löslichkeit dieses Salzes in Chloridlösungen.

R. Behrend[3] maß die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration in der gesättigten, wässrigen Calomellösung elektromotorisch mit Hilfe der Kette

$$Hg \left| Hg_2Cl_2 \frac{n}{10} KCl \right| \frac{n}{10} \frac{Hg(NO_3)_2}{2} + HNO_3 \left| Hg = 0{,}391 \text{ Volt.} \right.$$

A. Ogg[4] bestimmte die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration der gesättigten wässrigen Calomellösung auf demselben Wege mittels der Kette:

$$Hg \left| Hg_2Cl_2 \frac{n}{10} KCl \right| \frac{n}{1} \frac{Hg(NO_3)_2}{2} + \frac{n}{1} HNO_3 \left| Hg = 0{,}466 \text{ Volt } (18^0). \right.$$

F. Ley und Chr. Heimbucher[5] wandten für ihre elektromotorischen Messungen die folgenden Ketten an:

$$Hg \left| Hg_2Cl_2, \frac{n}{10} KCl \right| \frac{n}{10} \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} Hg = 0{,}420 \text{ Volt } (20^0).$$

$$Hg \left| Hg_2Cl_2, \frac{n}{100} KCl \right| \frac{n}{10} \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} Hg = 0{,}472 \text{ Volt } (20^0).$$

Den Untersuchungen im Tyndallkegel liegt das Prinzip zu Grunde, daß die Sichtbarkeitsgrenze mit der Löslichkeit zusammenfällt, die aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt wird[6].

M. Górskis[7] Wert ist nicht unmittelbar mit den übrigen Sichtbarkeitsgrenzen zu vergleichen, da bei der Fällung als HgCl Cl' in mehr als hundertmal so großer Konzentration vorhanden war.

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie **43**, 732, 1903; **40**, 385, 1902.
[2] Zeitschr. für phys. Chemie **11**, 466, 1893.
[3] Zeitschr. für phys. Chemie **15**, 498, 1894.
[4] Zeitschr. für phys. Chemie **27**, 285, 1898.
[5] l. c.
[6] W. Biltz, Zeitschr. für phys. Chemie **58**, 288, 1907.
[7] Zeitschr. für anorg. Chemie **81**, 315, 1913.

L. Guchmann[1] ermittelte die Grenze der Fällungsreaktion bei Zimmertemperatur zwischen $HgNO_3$- und KCl-Lösungen in äquivalenten Konzentrationen. Aus analogen Beobachtungen über Sichtbarkeitsgrenze und Löslichkeit schließt Guchmann, daß der Sichtbarkeitswert um einen annähernd konstanten Betrag höher ist als die Löslichkeit. Schätzungsweise würde die Löslichkeit des Calomels 2,5 mg Hg/L betragen.

Luigi Rolla[2] beobachtete, statt mit bloßem Auge im Lichtkegel einer Bogenlampe, das Tyndallphänomen bei Fällungsreaktionen im Ultramikroskop und setzt nach Biltz (l. c.) Sichtbarkeitsgrenze = Löslichkeit aus Leitfähigkeitsmessungen.

Auf die Leitfähigkeitsmessungen von F. Kohlrausch[3] ist bereits an anderer Stelle verwiesen worden.

---

[1] Diese Angaben verdanke ich einer privaten, nur hier veröffentlichten Mitteilung des Herrn Guchmann.

[2] L. Rolla, Über die Grenze der Sichtbarkeit von Niederschlägen, Atti della Reale Accademia dei Lincei 5, Serie 12, Bd. 3, 10. Aug. 1913 (Genua, Institut für allgem. Chemie).

[3] l. c.

Zusammenfassung.

Die der vorliegenden Arbeit gestellte Aufgabe der Bestimmung kleiner Hg-Mengen aus großem Volumen bei Gegenwart von Cl' wurde nach zwei verschiedenen Methoden gelöst:

1. Auf gewichtsanalytischem Wege.
2. Auf spektralphotometrischem Wege.

1. Es wurde ein neues gewichtsanalytisches Verfahren ausgearbeitet, das auf der Ausfällung des Hg-Diphenylkarbazons durch flüssige Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Elektrolyten fußt.

Im Verlaufe dieser Untersuchung wurde die elektroanalytische Hg-Bestimmung (unter Bewegung der Kathode) als mikrochemische Methode ausgearbeitet, ein Verfahren, dessen allgemeinere Verwendbarkeit gleichfalls experimentell gezeigt wurde.

Es wurden einige Studien über die Flüchtigkeit von Hg-Salzen angestellt.

Weiterhin wurden die Empfindlichkeitsgrenzen einiger Hg-Reaktionen ermittelt.

2. Die kolorimetrische Methode von Ménière wurde als genaues spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Hg-Mengen in großem Volumen ausgearbeitet, nachdem die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes für den Hg-Diphenylkarbazonfarbstoff experimentell nachgewiesen war.

Wertvoll waren dabei einige Beobachtungen über Bildung und Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Hg-Komplexes.

3. Als neu ist ferner die Ausarbeitung einer spektralphotometrischen Methode zur Bestimmung von H·- bezw. OH'-Konzentrationen mittels Indikatoren zu verzeichnen, die gestattet, von den Salmschen Fixpunkten zu einer kontinuierlichen Kurve überzugehen.

4. Es wurde die Leitfähigkeit der gesättigten Calomellösung gemessen.

Zum Schlusse möchte ich meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Le Blanc, Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse, wie auch Herrn Prof. Dr. Wilhelm Böttger, der mir die Aufnahme dieser Untersuchung vorgeschlagen und mich stets äußerst bereitwillig bei der Ausführung der Arbeit unterstützt hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso möchte ich meinem Freunde, Herrn cand. chem. Robert Grießbach, für seine freundliche Unterstützung herzlichst danken.

Leipzig, Physik.-Chem. Institut der Universität.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Richard Heinze, evangelisch-lutherischen Bekenntnisses, wurde als Sohn des damaligen Fabrikbesitzers Carl Heinrich Heinze am 21. November 1882 zu Dresden geboren.

Von Ostern 1889 bis Ostern 1893 besuchte ich die VII. Bürgerschule in Dresden und von Ostern 1893 bis Ostern 1897 die Seminar-Vorschule des Königl. Lehrerseminars zu Dresden-Friedrichstadt. Von Ostern 1897 bis 1903 besuchte ich mit Unterbrechung durch ein $^1/_2$jähriges Vikariat an der Bürgerschule in Glashütte i. S. das Königl. Lehrerseminar zu Dresden-Friedrichstadt.

Bis zum Herbst 1906 war ich auf Sumatra als Hauslehrer tätig und genügte nach meiner Rückkehr meiner Militärpflicht in Leipzig.

Seit Ostern 1908 als Student der Naturwissenschaften an der Universität Leipzig immatrikuliert, bestand ich Ostern 1909 die Reifeprüfung am Realgymnasium zu Meißen. Die folgenden Jahre blieb ich in Leipzig, wo ich die Vorlesungen bezw. Praktika der folgenden Professoren und Dozenten besuchte: Böttger, Brahn, Credner †, Drucker, Felix, Fischer, Hantzsch, Hofmann, Kaestner, Koßmat, Le Blanc, Miehe, Nacken, Rassow, Reinisch, Rinne, Schaum, Schmidt, Scholl, Schulz, Stille, Wagner, Weule, Wiener, Zirkel †.